ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



51. BAND HEFT 5 JUNI 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Robert Haul, Energie- und Ordnungszustand der Atome in Oberflächen flüssiger und fester Stoffe. (Eingegangen am 15. 1. 42.)

B. Baule und *O. Kratky*, Die Dehnung der amorphen Bereiche bei affiner Verzerrung eines mizellaren Netzes. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 12. 3. 42.)

Eduard Hertel und *Ursula Siegel*, Über die gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen durch Systeme mit abgeschlossener π-Elektronengruppe. (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. VII.) (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 8. 4. 42.)

K. W. F. Kohlrausch und *J. Wagner*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 137: Zur Struktur des dimeren *Al*-Arimethyls bzw. *Al*-Arihalogenids. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 8. 4. 42.)

Bernd Eistert, Über die Konstitution und Formulierung der dimeren Verbindungen der Elemente der 3. Gruppe des periodischen Systems. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 8. 4. 42.)

Bertil Sjöberg, Die Lichtabsorption einiger Schwefelverbindungen im ultravioletten Licht. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 5. 42.)

A. Smits und *D. Tollenaar*, Die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4J. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 5. 5. 42.)

A. Smits, Inhalt von der Abhandlung „Die Pseudokomponenten der Ammoniumhaloidsalze“. (Eingegangen am 5. 5. 42.)

Georg-Maria Schwab und *Georg Drikos*, Kinetik der katalytischen Kohlenoxydverbrennung an Kupferoxyd-Absolutberechnung katalytischer Reaktionsgeschwindigkeiten. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 21. 5. 42.)

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Kristallitorientierung in Anlaufschichten.

Von

Georg-Maria Schwab.

(Mit 19 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 42.)

Es werden röntgenographisch die Schichten untersucht, die auf Silber, Kupfer und Blei sowie auf Silberhalogeniden bei verschiedenen Anlaufreaktionen entstehen, und in einigen Fällen gesetzmäßige Gitterorientierungen in der Anlaufschicht nach kristallographischen Richtungen des Grundmaterials festgestellt. Bedingung für solche Orientierungen ist nach dem vorliegenden Material neben Zunahme des Molekularvolumens das Aufeinanderpassen bestimmter Abstände beider Gitter innerhalb $< 6\%$. Bei der gegenseitigen Überführung der Silberhalogenide ineinander werden auffallende Einzelheiten beobachtet.

Einleitung.

Unter „Anlaufvorgängen“ wollen wir in dieser Mitteilung, übereinstimmend mit der von W. Jost[1]) gegebenen Definition, Vorgänge verstehen, bei denen eine Schicht festen Reaktionsproduktes an der Grenze zweier Phasen gebildet wird, von denen die eine im allgemeinen fest ist. Wir interessieren uns für die wenig bearbeitete Frage, wie bei solchen Vorgängen die entstehende Schicht strukturiert bzw. texturiert ist. Jost[2]) hebt hervor, daß eine eventuell durch irgendwelche Zustände des Grundmaterials hervorgebrachte Orientierung der Kristallite wegen der Richtungsabhängigkeit der Diffusion im Gitter die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen kann, wenn die Kristalle nicht regulär sind. Thiessen und Schütza[3]) zeigen sogar für das reguläre Cu_2O auf regulärem Kupfer, daß die Anlaufgeschwindigkeit auf verschiedenen kristallographischen Ebenen verschieden ist und daß dies auf einer verschiedenen Orientierung der Oxydulkristallite zur Unterlage beruht (siehe weiter unten).

Die wenigen in der Literatur vorliegenden Feststellungen kristallographischer Orientierung von Anlaufschichten beziehen sich, soweit

1) W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden und Leipzig 1937. S. 141f. 2) W. Jost, loc. cit., S. 169. 3) P. A. Thiessen und H. Schütza, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 35.

wir finden konnten, sämtlich auf Oxyde, und zwar Cu_2O[1]), MoO_3[2]), PdO[3]), FeO[4]), Fe_3O_4[5]) (Orientierung nur nach der Oberflächenrichtung), ZnO[6]), MgO[6]). Es hat sich im allgemeinen herausgestellt, daß in gewissen Fällen (wir führen hier nur die wenigen positiven auf) ein orientierter Anlauf eintritt, wenn eine gewisse Übereinstimmung in Gitterabständen, Besetzungsdichten oder -anordnungen von Ebenen zwischen Muttersubstanz und Oxyd vorliegt oder auch durch Gitterdeformation[6]) erzwungen werden kann. Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung mit der Frage nach solchen Orientierungen bei den für die Theorie und Kinetik der Anlaufreaktionen wesentlicheren Halogenid- und Chalkogenidschichten, und zwar haben wir uns dabei zur Vereinfachung vorläufig fast ganz auf reguläre Gitter des Grundmaterials und der Anlaufschicht beschränkt[7]).

Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist zweierlei im Auge zu behalten: Einmal erfolgte die Untersuchung der Filme mit Röntgenstrahlung, so daß es sich nicht um die (mit Elektronenstrahlung erfaßbaren) allerersten Atomlagen, sondern um dickere, meist schon sichtbare Schichten handelt. Ferner unterscheidet sich die angewandte Versuchstechnik von der der meisten erwähnten Untersuchungen darin, daß nicht die auf einzelnen angeschliffenen Ebenen des Grundkristalls aufgewachsenen Schichten getrennt untersucht wurden, sondern der ganze Überzug eines bei der Aufnahme rotierenden geätzten Einkristallzylinders, in dessen Oberfläche also alle möglichen kristallo-

---

[1]) P. A. Thiessen und H. Schütza, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 35. R. F. Mehl, E. L. McCandless und F. N. Rhines, Nature **134** (1934) 1009; **137** (1936) 702. L. Brück, Ann. Physik (5) **26** (1936) 233. K. H. Moore, Ann. Physik (5) **33** (1938) 133. T. Yamaguti, Proc. phys. math. Soc. Japan (3) **20** (1938) 230. Chem. Zbl. **1938**, II, 262. [2]) R. Uyeda, Proc. phys. math. Soc. Japan (3) **20** (1938) 656. Chem. Zbl. **1939**, I, 339. [3]) S. Fordham und R. G. Khalsa, J. chem. Soc. London **1939**, 406. [4]) R. F. Mehl, E. L. McCandless und F. N. Rhines, Nature **134** (1934) 1009; **137** (1936) 702. [5]) H. R. Nelson, Nature **139** (1937) 30. [6]) G. J. Finch, A. G. Quarell und H. Wilman, Nature **131** (1933) 877. Proc. Roy. Soc. London (A) **141** (1933) 398. Proc. physic. Soc. **46** (1934) 148. Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1051. [7]) Nach Abschluß unserer Untersuchung wurde uns eine Arbeit bekannt (Shin'ichi Shinadzu, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. (A) **22** (1939) 27; Chem. Zbl. **1939**, II, 2510; vgl. auch Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. (A) **19** (1936) 229; Chem. Zbl. **1937**, II, 3575), in der an elektrolytisch auf gewalzten Silberblechen erzeugten Bromidschichten eine mit unseren Ergebnissen in Einklang stehende Fasertextur gefunden wurde.

graphischen Ebenen nebeneinander realisiert sind. Dies bedeutet natürlich ein strengeres Auswahlprinzip für die orientierte Aufwachsung als die Darbietung einer bestimmten Fläche.

Aufnahmetechnik.

Über die Herstellung der als Grundmaterial dienenden Einkristalle wird bei den einzelnen Systemen das Nötige gesagt werden. Sie hatten die Form von Stäbchen von 0·5 bis 2 mm Durchmesser und wurden bei der Aufnahme in DEBYE-SCHERRER-Kammern von 57·3 mm Durchmesser um die Stäbchenachse gedreht. Es entstehen so mehr oder weniger einfache Schichtliniendiagramme, aus deren Schichtlinienabständen und Interferenzfleckenverteilung die mehr oder

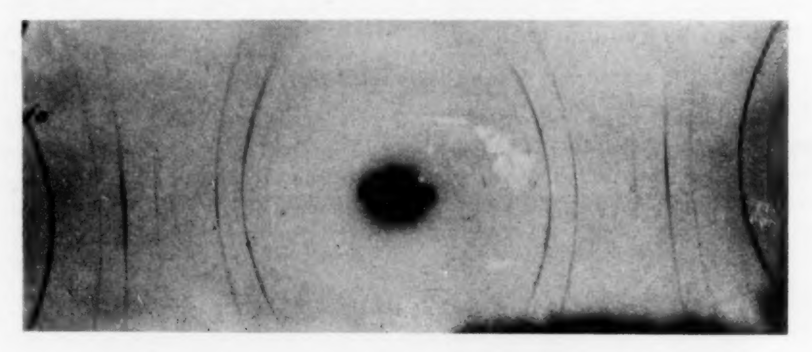


Abb. 1. Fließkegel eines zerrissenen Kupferdrahtes. 0·760 nat. Gr.

weniger niedrigen Indices der Stäbchenachse entnommen werden können. Wenn in einer zweiten Aufnahme nach dem Anlauf die aufgewachsene Schicht zum Gitter der Unterlage orientiert ist, ergibt sie ebenfalls ein Schichtliniendiagramm, im anderen Fall gewöhnliche DEBYE-SCHERRER-Ringe.

Die Aufnahmen erfolgten mit dem Siemens-Kleinröntgenapparat „Kristalloflex“ mit Eisen-$K\alpha$-Strahlung. Die $K\beta$-Strahlung wurde nicht ausgefiltert, im Gegenteil mehrfach bei der Bestimmung der Orientierungen mit herangezogen. Da die Röntgenröhre des „Kristalloflex“-Apparates einen, von der Kamera aus gesehen, strichförmigen Brennfleck besitzt und die Präparate Stäbchenform haben, entstehen bei der gewöhnlichen Aufnahmetechnik besenartige Verbreiterungen der Interferenzen außerhalb der Äquatorzone, die bei Strukturaufnahmen nicht stören, bei Texturaufnahmen aber die

Interferenzen auf den Schichtlinien bis zur Unkenntlichkeit verwischen würden. Um dies zu verhindern, wurde die Stäbchenachse mit der Kameraachse senkrecht zum Brennfleck gestellt und mit Rundblenden gearbeitet. Alle abgebeugte Strahlung stammt dann aus einer fast punktförmigen Durchdringungszone des Präparatzylinders und des darauf senkrechten Strahlungsbandes. Meist wurden Eintritts- und Austrittsblenden von je 1 mm Durchmesser verwendet, bei dickeren Kristallindividuen auch die Eintrittsblende weggelassen oder gar (ohne erhebliche Schärfeeinbuße) mit Schlitzblenden parallel zum Brennfleck gearbeitet. Daß auf diese Weise die Ringe noch bis zu hohen Breiten scharf ausfallen, zeigt beispielsweise Abb. 1, die die Textur im Fließkegel eines zerrissenen Kupferdrahtes wiedergibt. Die Belichtungszeit für die Schichtlinienaufnahmen betrug 20 bis 30 Minuten bei 30 kV und 12 mA.

1. Schichten auf Silber.

Es wurde zunächst versucht, durch Zerreißen von Silberdrähten Fließkegel mit Zugtextur herzustellen, um auf diesen Anlaufschichten

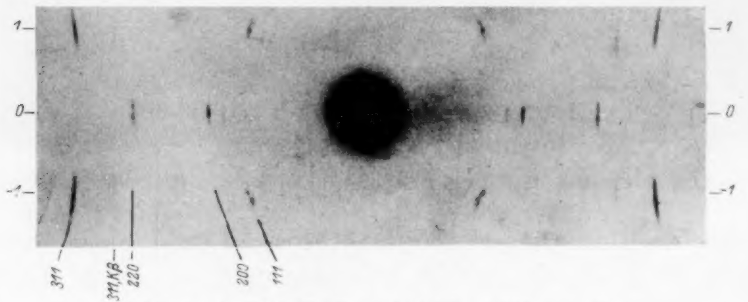


Abb. 2. *Ag*-Einkristall nach 100. 0·762 nat. Gr.

zu erzeugen. Es gelang aber nicht (im Gegensatz zu Kupfer) genügend ausgeprägte Texturen zu erzielen. Es wurde daher zur Herstellung von Einkristallen übergegangen, die nach dem BRIDGEMANschen Verfahren (siehe z. B. ERDEY-GRÚSZ[1])) gewonnen wurden: Ein Quarzrohr von 5·5 mm lichter Weite wurde am unteren Ende zu einer Kapillare von 20 mm Länge und 0·7 mm lichter Weite ausgezogen, mit einigen Gramm Feinsilber beschickt, das Silber in einem senkrecht stehenden Silitofen im Vakuum aufgeschmolzen, durch vorübergehendes Lufteinlassen in die Kapillare hineingedrückt und noch

[1]) J. ERDEY-GRÚSZ, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 157.

einige Zeit im Vakuum flüssig gehalten. Sodann wurde das Rohr langsam (1 cm/min) nach oben aus dem Ofen gezogen, bis das Silber erstarrte. Gewöhnlich zersprang dabei das Rohr; der Einkristall wurde zur Vermeidung mechanischer Deformation mit konzentrierter Flußsäure von anhaftendem Quarz befreit.

Die in der oben beschriebenen Weise hergestellte Aufnahme eines solchen Kristalls zeigt Abb. 2.

Wie man sieht, ist tatsächlich ein Einkristall entstanden, und zwar zufällig einer von relativ einfacher Orientierung. Der Abstand der ersten sichtbaren Schichtlinie vom Äquator beträgt $e_1 = 15$ mm. Mit dem Kameraradius $A = 28{\cdot}65$ mm ergibt das für den Schichtlinienwinkel $\operatorname{tg} \mu = e_1/A = 0{\cdot}524$; $\sin \mu = 0{\cdot}464$; damit wird der Identitätsabstand in der Drehachse $J = \lambda/\sin \mu = 1{\cdot}932/0{\cdot}464 = 4{\cdot}17$ Å. Die Würfelkante des Elementarkörpers des kubisch-flächenzentrierten Silbergitters beträgt 4·078 Å, was innerhalb der Fehlergrenzen mit jenem Wert übereinstimmt. Hieraus folgt, daß die Drehachse, also die Stäbchenachse, die Orientierung der Würfelkante, $u v w = 100$, hat.

Nach der Schichtlinienbeziehung[1]) für die n-te Schichtlinie

$$h u + k v + l w = n \tag{1}$$

müßte dann auftreten: 111 auf der ersten Schichtlinie, 200 auf dem Äquator, 220 auf dem Äquator, 311 auf der ersten Schichtlinie, 222 erst auf der zweiten Schichtlinie, auf unserem Diagramm also fehlen, 400 wieder auf dem Äquator. Wie man in der Abbildung sieht, ist das vollständig erfüllt, die Orientierung also richtig bestimmt.

a) Silberbromid. Dieser Kristall wurde dann mit Salpetersäure geätzt, wobei er charakteristischen Einkristallglanz annahm (mikroskopische Treppenstruktur) und bei 750° getempert. Erdey-Grúsz[2]) gibt nämlich an, daß nur nach dieser Vorbehandlung Silberkristalle elektrolytisch geordnet weiterwachsen. Sodann wurde der Kristall 1 Stunde lang in bromgesättigter Luft auf 250° erhitzt. Die entstandene Anlaufschicht wurde zur Vermeidung einer Lichteinwirkung sofort mit Ausziehtusche bedeckt und die Aufnahme Abb. 3 hergestellt.

Auf dieser sind die Interferenzen des zugrundeliegenden Silbers nicht sichtbar, alle Flecken liegen vielmehr auf Debye-Ringen des Silberbromids, wie durch Rechnung und durch Vergleichsaufnahmen festgestellt wurde. Wie man sieht, ist das Diagramm wieder ein Schichtliniendiagramm, wenn auch die Schichtlinien gegenüber Abb. 2 etwas verbreitert erscheinen. Der Schichtlinienabstand ist offensichtlich

[1]) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. 2. Aufl. Berlin 1936. S. 200. [2]) J. Erdey-Grúsz, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 157.

derselbe wie beim Silberfilm 2, die Identitätsperiode in der Drehrichtung daher wiederum etwa 4·17 Å.

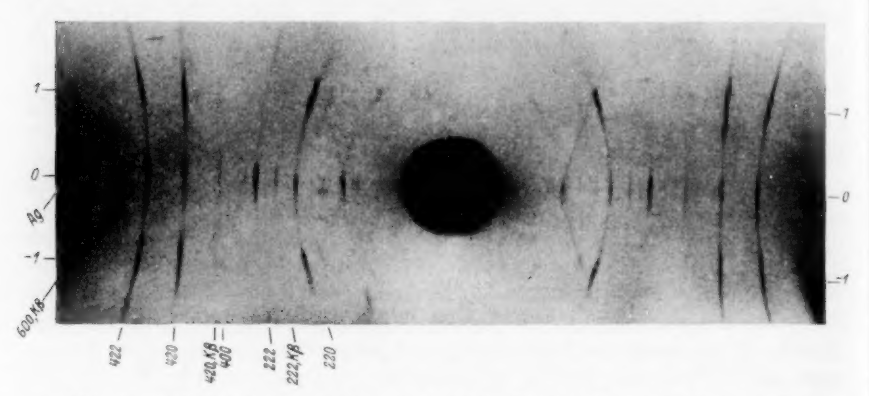


Abb. 3. *AgBr* 110 und 100 auf *Ag* 100; Frühstadium. 0·761 nat. Gr.

Nun hat *AgBr* eine Gitterkonstante (Würfelkante) von $a = 5 \cdot 76$ Å, woraus für die halbe Würfeldiagonale, also den kürzesten Abstand zweier Silberatome, folgt: $(a/2)\sqrt{2} = 4 \cdot 07$ Å. Das entspricht aber genau — mit einem Fehler von nur 0·2% — der Würfelkante des Silbergitters, und die orientierte Aufwachsung tritt demnach so ein, daß diese Abstände aufeinanderfallen. Zu der Silberbromidschicht hat also die Stäbchendrehachse die Orientierung 110 der Flächendiagonale. (Diese zufällige Zahlenbeziehung von Silbergitter und Silberbromidgitter äußert sich in dem genauen Zusammenfallen der Debye-Scherrer-Kreise *Ag* 200 und 400 mit *AgBr* 220 und 440 sowie *Ag* 220 mit *AgBr* 400 und war der eigentliche Ausgangspunkt unserer Untersuchungen.) Die Aufwachsung des Silberbromidgitters auf die Würfelfläche des Silbers erfolgt also, wie Abb. 4 zeigt.

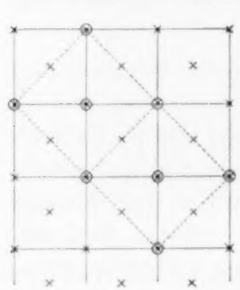
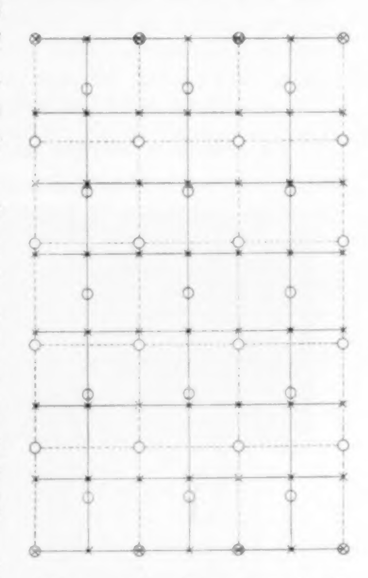


Abb. 4. Aufwachsung von *AgBr* auf der Würfelfläche von *Ag*: × *Ag*-Atome des *Ag*-Gitters, ○ *Ag*-Atome des *AgBr*-Gitters.

Wendet man die Schichtlinienbeziehung auf Abb. 3 an, so müßte auftreten: 200 auf Äquator und erster Schichtlinie, 220 mit kleiner Intensität im Äquator, außerdem in der ersten Schichtlinie, 400 im Äquator, 420 nur auf der ersten Schichtlinie, 422 auf beiden, 222 nur im Äquator. Dies ist nun keineswegs erfüllt, vielmehr ist der Äquator stärker besetzt, als

berechnet, insbesondere tritt dort 420 auf sowie 220 mit zu großer Intensität.

Es liegt also noch eine zweite Orientierung vor; damit bei ihr die beiden letztgenannten Interferenzen in den Äquator kommen, kann diese nach Gleichung (1) nur 100 sein, d. h. Parallelität des Bromidgitters mit dem Silbergitter in bezug auf die Drehachse. (Zu dieser Orientierung würde ein Schichtlinienabstand von 26 mm gehören; tatsächlich sind auf Abb. 3 Reflexe in diesem Äquatorabstand auf den genannten Ringen erkennbar.) Nun stimmt die volle Flächendiagonale des Silbergitters $a\sqrt{2} = 5{\cdot}76$ Å wieder mit der Würfelkante des Silberbromids überein, so daß man sich eine Aufwachsung auf der Rhombendodekaederfläche des Silbers, die ja in der Zylinderfläche um 100 auftreten muß, nach Abb. 5 vorstellen kann.


Abb. 5. Aufwachsung von *AgBr* auf der Rhombendodekaederfläche von *Ag*: × *Ag*-Atome des *Ag*-Gitters, ○ *Ag*-Atome des *AgBr*-Gitters.

Während also auf den Würfelflächen (Abb. 4) alle Atome des Silber-Teilgitters in erster Schicht auf Gitterpunkte des Silbergitters zu liegen kommen, ist dies in den Rhombendodekaederflächen nur in der Querrichtung der Fall, während in der Drehrichtung erst jedes fünfte Atom ungefähr auf jedes siebente der Unterlage paßt.

Wie verhalten sich diese gut und schlecht passenden Schichten nebeneinander bei längerer Bromeinwirkung? Abb. 6 ist die Aufnahme desselben Einkristalls, nachdem er mit Natriumthiosulfat gereinigt, frisch geätzt und getempert und dann 4 Stunden statt einer bei 250° mit bromhaltiger Luft behandelt worden war. Man sieht, daß jetzt die oben für die Orientierung 110 der Drehachse zum Silberbromidgitter angegebenen Punktlagen auf den Schichtlinien restlos erfüllt sind und die zweite Orientierung (100) verschwunden ist. Offenbar tritt auf den Rhombendodekaederflächen eine Umorientierung unter Aufzehrung der „schlechter passenden“ Kristalle ein, und es verbleibt ein den Silberkristall umhüllender röhrenförmiger Bromideinkristall nach 110.

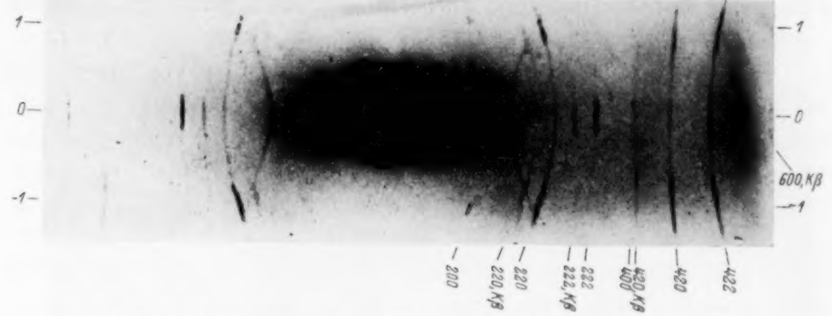


Abb. 6. *AgBr* 110 auf *Ag* 100; Spätstadium. 0·800 nat. Gr.

Es wurde weiterhin untersucht, inwieweit die gefundenen Verhältnisse von der besonders einfachen Orientierung des Mutterkristalls zur Stäbchenachse, d. h. auch zur äußeren Oberfläche, abhängen. Es wurden also zwei neue Einkristalle erschmolzen, deren Drehachsen höhere Indices hatten. Von dem einen gibt Abb. 7 das Diagramm wieder. Die Drehachse ist hier 1, 4, 11.

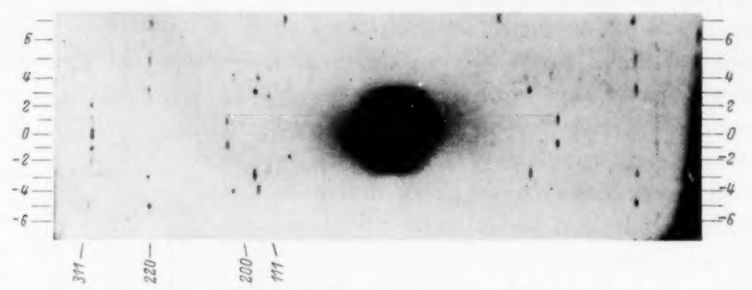


Abb. 7. *Ag*-Einkristall nach 1 4 11. 0·800 nat. Gr.

Zählt man nur die auftretenden (eigentlich geradzahligen) Schichtlinien, so muß dann auftreten:

Die Interferenz	Auf den Schichtlinien
2 0 0	1 4 11
2 2 0	3 5 7 10 12 15
1 1 1	3 4 7 8
2 2 2	6 8 14 16
3 1 1	0 1 2 5 6 9 11 12 14 15 18 19
4 0 0	2 8 22

Aus der Identitätsperiode in der Drehrichtung $J = a\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} = 47·9$ Å berechnet sich ein Schichtlinienabstand für die 14. (bei uns siebente) Schichtlinie $e_{14} = 19·6$ mm. Die Abbildung zeigt, daß beide Kriterien der angegebenen Orientierung scharf erfüllt sind.

Auf diesem Kristall können daher niedrig indizierte Außenflächen nur in geringer Ausdehnung als Treppenstufen auftreten. Das Bild des darauf nach einstündigem Anlauf entstandenen Bromidfilms, Abb. 8, zeigt denn auch, daß die Richtwirkung der Unterlage hier bedeutend geringer ist; man kann hier eher von einer Textur als von einem Einkristall sprechen. Die Faserachse wäre dann 1 1 2.

Danach muß auftreten: 2 0 0 auf der ersten und zweiten Schichtlinie, 2 2 0 auf dem Äquator, der ersten und zweiten Schichtlinie, 2 2 2 im Äquator und der zweiten, 4 0 0 in der zweiten, 4 2 0 im Äquator und außerdem auf der ersten Schichtlinie, 4 2 2 auf der ersten und zweiten Schichtlinie, was alles innerhalb der großen Unschärfe der Textur erfüllt ist. Ferner muß der Abstand der ersten (eigentlich zweiten) Schichtlinie 10 mm betragen, was ebenfalls mit der Aufnahme übereinstimmt.

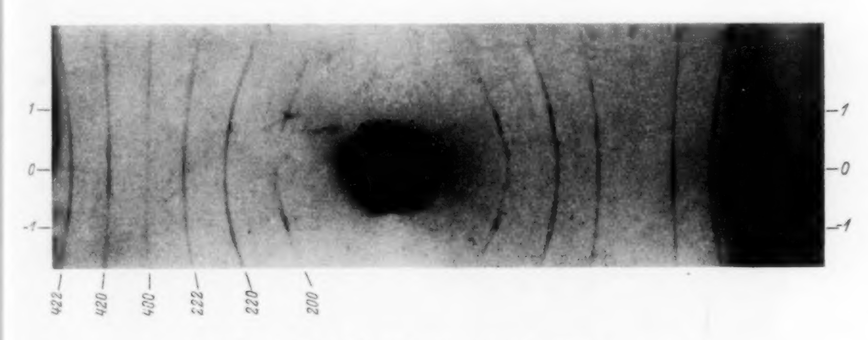


Abb. 8. *AgBr* 1 1 2 auf *Ag* 1 4 11. 0'804 nat. Gr.

Diese Orientierung gegenüber dem Gitter des Silberbromids würde bei der oben konstatierten Aufwachsungsart einer Orientierung 1'4:4:12 der Drehachse gegenüber dem Silbergitter entsprechen, während 1:4:11 gefunden wurde. Die richtende Wirkung der Unterlage ist hier also nur noch schwach ausgeprägt, indem einmal starke Richtungsstreuungen vorkommen, zweitens aber auch die Aufwachsung nicht genau in der Paßform erfolgt. In einem anderen Versuch mit einem Silbereinkristallstück derselben Orientierung zeigte sich, daß nach zweistündiger Bromierung schon fast keinerlei Textur mehr vorhanden ist. Die richtende Wirkung nimmt daher bald ganz auf Null ab, entsprechend der bekannten Tatsache, daß das Wachstum der Halogenidschichten durch Diffusion des M e t a l l s durch die Schicht erfolgt, die neuen Netzebenen also außen und nicht im Kontakt mit dem Grundmetall angelegt werden.

b) Silberchlorid. Der Silbereinkristall der Abb. 2 wurde wieder mit Thiosulfat gereinigt, geätzt, getempert und dann 2 Stunden in einer chlorhaltigen Atmosphäre bei 250° gehalten (Luftraum in Verbindung mit einer gesättigten Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff). Die in gleicher Weise wie Abb. 3 hergestellte Abb. 9 zeigt eindeutig dieselbe Orientierung wie Abb. 6 für Silberbromid; nur ist sie weniger scharf ausgeprägt, d. h. die Schichtlinien sind stark verbreitert.

Die halbe Flächendiagonale des Silberchloridgitters von 3·94 Å stimmt mit der Würfelkante des Silbergitters nur innerhalb einer Abweichung von 3·5 % überein; diese Abweichung bedeutet schon eine bedeutende Verschlechterung des Paßsitzes. Die Aufwachsung auf der Rhombendodekaederfläche nach Abb. 3 bzw. 5 scheint schon unmöglich zu sein.

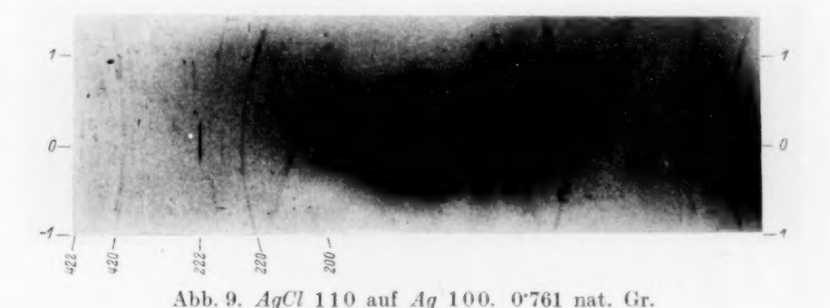


Abb. 9. *AgCl* 110 auf *Ag* 100. 0·761 nat. Gr.

2. Schichten auf Kupfer.

In der für Silber beschriebenen Weise wurde ein Einkristall aus Kupfer erschmolzen. Nach dem Ätzen mit Salpetersäure hatte er eine mauerwerkartige, schräg zur Drahtachse verlaufende Oberflächenzeichnung. Von der Wiedergabe seines sehr punktreichen Drehdiagramms sei abgesehen, da Beziehungen zu den Aufwachsschichten nicht hergestellt werden müssen. Die Drehachse ist jedenfalls sehr hoch indiziert, so hoch, daß mehrfache Neujustierungen jedesmal etwas verschiedene Diagramme ergaben. Bemerkt sei, daß keine einzige Interferenz auf den Äquator fällt, in der Zylinderwandung also einfach indizierte Flächen überhaupt nicht auftreten. Auf diesem Kristall wurden nun verschiedene Anlaufschichten hergestellt und röntgenographisch studiert.

a) Kupfer(I)jodid. Der geätzte Kristall wurde 1 Stunde im Reagenzglas über festes Jod gehängt und die entstandene gelbe

Schicht sofort durch einen Tuscheüberzug geschützt und aufgenommen. Es ergab sich ein völlig texturloses Debye-Scherrer-Diagramm von *CuJ*. Von einer orientierten Aufwachsung ist also nicht die Rede. Dasselbe negative Ergebnis wurde auch erhalten, wenn *CuJ* auf der Oberfläche des Fließkegels eines bis zum Zerreißen gedehnten Kupferdrahtes (Abb. 1) oder auf Rekristallisationseinkristallen gebildet wurde; stets war es texturlos. Eine Orientierung von der beim Silberbromid aufgefundenen Art ist hier auch schwerlich zu erwarten, da die Würfelkante des Kupfergitters von 3·61 Å und die halbe Flächendiagonale des Jodidgitters von 4·28 Å um 19% verschieden sind.

Wie zwischen Silber und Silberbromid, so treten freilich auch zwischen Kupfer und Kupferjodür Koinzidenzen von Debye-Scherrer-Kreisen ein; es ist nämlich der Netzebenenabstand von *Cu* 111 = 2·08 Å etwa gleich *CuJ* 220 = 2·14 Å und *Cu* 200 = 1·81 Å etwa gleich *CuJ* 311 = 1·83 Å. Da aber hier jeweils geradzahlige Indices des einen Gitters ungeradzahligen des anderen entsprechen, bedeutet diese gute Übereinstimmung von Netzebenenabständen keinerlei Übereinstimmung in Abständen von Gitterpunkten.

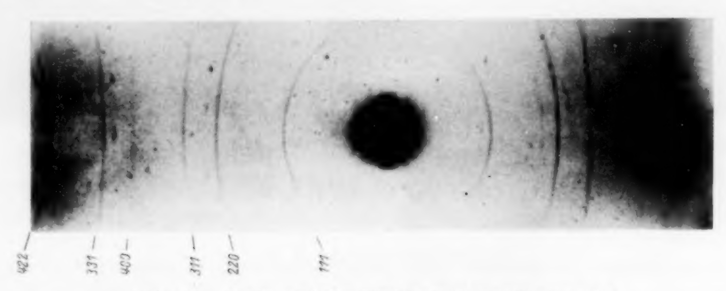


Abb. 10. *CuCl* auf *Cu*-Einkristall. 0·752 nat. Gr.

b) Kupfer(I)chlorid. Der erwähnte Unterschied von Würfelkante und halber Flächendiagonale ermäßigt sich beim Übergang zum Chlorid auf nur 6% (3·61 bzw. 3·82 Å). Deshalb wurde derselbe Kristall nach Waschen mit Ammoniak und Ätzen mit Salpetersäure 1 Stunde in chlorgesättigter Luft (siehe oben) auf 200° erwärmt. Dabei entsteht eine braune Schicht, von der angenommen wird[1]), daß sie eine Mischung des weißen *CuCl* mit $CuCl_2$ darstellt. Sie wurde, wieder mit Tusche geschützt, aufgenommen und ergab ein völlig untexturiertes Debye-Scherrer-Diagramm von *CuCl* (kubisch-flächenzentriertes Gitter vom Zinkblendetypus, $a = 5·43$ Å; Literaturwert 5·41 Å). Abb. 10 gibt es wieder. Fremde Linien, die etwa dem $CuCl_2$

[1]) Z. B. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl.

zukommen könnten, sind nicht vorhanden. Man sieht, daß auch *CuCl* nicht orientiert auf dem Kupfereinkristall aufzuwachsen vermag.

c) Kupfer(I)oxyd. Nach einstündigem Erwärmen des wie oben vorbehandelten Kristalls in Luft bei 300° entstand eine graue Schicht, die im Röntgendiagramm gerade eben die intensivsten Reflexe von Cu_2O erkennen ließ; nach einstündigem Anlauf bei 500° war die Schicht violett und gut photographierbar. Wiederum ist aber von einem orientierten Anlauf nicht die Rede, die vollen Kreise des Cu_2O sind neben den Einkristallflecken des Kupfers erkennbar. Das Ergebnis änderte sich auch nicht, nachdem der Einkristall statt mit Salpetersäure (die vielleicht eine Schicht basischen Salzes zurücklassen könnte) mit konzentriertem Ammoniak an der Luft geätzt worden war. Auch

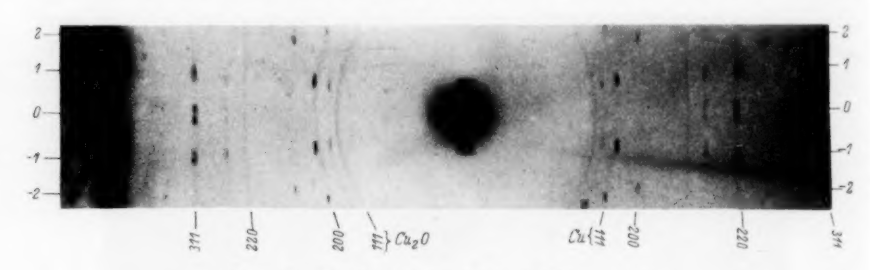


Abb. 11. Cu_2O auf *Cu* 223. 0·762 nat. Gr.

weder vorherige Reduktion der Oberfläche mit Wasserstoff noch die Darbietung niedrig indizierter Flächen ergab andere Resultate. So zeigt Abb. 11 Einkristallflecken und Anlauflinien eines anderen Kupferkristalls, der nach dem Ätzen in Wasserstoff auf 800° erhitzt und dann 30 Minuten bei 400° in Luft bis zu grauer Farbe angelassen worden war. Die Orientierung seiner Drehachse entspricht sehr angenähert 233.

Es muß dann auftreten: 111 auf der ersten, zweiten und vierten Schichtlinie, 200 auf der zweiten und dritten, 220 im Äquator und auf der ersten, fünften und sechsten Schichtlinie, 311 im Äquator und auf der zweiten bis siebenten Schichtlinie, 222 auf der zweiten, vierten und achten. Bis zur sichtbaren zweiten Schichtlinie sind diese Folgerungen genau erfüllt.

Es sei hier wieder bemerkt, daß die Interferenzen *Cu* 220 und Cu_2O 311 fast zusammenfallen, daß das aber wegen der Verschiedenheit der Indexqualitäten auch hier kein Zusammenfallen von Gitterpunkten in irgendwelchen Grenzebenen bedeutet.

Das negative Ergebnis der Versuche mit Cu_2O ist deshalb auffallend, weil in der Literatur[1]) mehrfach orientierte Aufwachsung gerade von Cu_2O auf Kupfer beschrieben worden ist. THIESSEN und SCHÜTZA[2]) geben an, daß auf 111 des Kupfers 111 des Oxyduls aufwächst, auf 100 111 und auf 110 110. Auch MOORE[3]) gibt ähnliche Beziehungen. MEHL, McCANDLESS und RHINES[4]) finden völlige Parallelität der beiden Gitter, auch auf 100 (?; vgl. Anm. 2), ebenso BRÜCK[5]). Nun tritt aber nach MOORE nur auf den Rhombendodekaederebenen eine zusammenhängende Schicht auf, auf den Würfelebenen jedoch unzusammenhängende Blättchen; YAMAGUTI[6]) findet drei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten, und MEHL stellt fest, daß der Zusammenhang mit der Unterlage nur schlecht ist. Hält man diese einschränkenden Befunde mit unseren erschwerenden Versuchsbedingungen — Darbietung einer Vielheit geätzter Mikroflächen, Untersuchung dicker Schichten — zusammen, so wird das negative Ergebnis wohl verständlich, und wenn THIESSEN und SCHÜTZA ihr positives Resultat so deuten, daß jeweils die in Abstand und Besetzungsdichte einander am nächsten kommenden Ebenen aufeinander aufwachsen, so ist offenbar für Ätzflächen die viel strengere Auswahl verbindlich, die wir bei den Silberhalogeniden gefunden haben, nämlich Passen ganzer Netzebenen aufeinander innerhalb nur kleiner Abstandsfehler; dieser Fehler darf 3·5% betragen ($AgCl$), jedoch nicht mehr 6% ($CuCl$), beträgt jedoch beim Cu_2O 20%.

3. Schichten auf Blei.

Einkristalle von Blei wurden wie folgt hergestellt: ein Glasrohr von 3 mm lichter Weite wurde am Ende zu einer Kapillare von 0·9 mm lichter Weite ausgezogen, vor dem Zuschmelzen der Spitze mit Blei ausgegossen, dann in eine über den Schmelzpunkt des Bleies erhitzte Salpeterschmelze eingesenkt und aus dieser mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min herausgezogen. Die Bleiseele wurde dann mit Flußsäure freigelegt.

[1]) P. A. THIESSEN und H. SCHÜTZA, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 35. R. F. MEHL, E. L. McCANDLESS und F. N. RHINES, Nature **134** (1934) 1009; **137** (1936) 702. L. BRÜCK, Ann. Physik (5) **26** (1936) 233. K. H. MOORE, Ann. Physik (5) **33** (1938) 133. T. YAMAGUTI, Proc. phys. math. Soc. Japan (3) **20** (1938) 230. Chem. Zbl. **1938**, II, 262. [2]) P. A. THIESSEN und H. SCHÜTZA, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 35. [3]) K. H. MOORE, Ann. Physik (5) **33** (1938) 133. [4]) R. F. MEHL, E. L. McCANDLESS und F. N. RHINES, Nature **134** (1934) 1009; **137** (1936) 702. [5]) L. BRÜCK, Ann. Physik (5) **26** (1936) 233. [6]) T. YAMAGUTI, Proc. phys. math. Soc. Japan (3) **20** (1938) 230. Chem. Zbl. **1938**, II, 262.

a) Bleisulfid. Zunächst wurde ein Kristall der Achsenorientierung 4, 7, 15 erhalten und nach Abätzen mit Ammoniak und Perchlorsäure in verschiedener Weise der Einwirkung von Schwefel ausgesetzt. Weder die braunen Schichten, die nach 24 Stunden in Schwefelammoniumlösung oder nach 48 Stunden in Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff entstanden, noch die schwarze Schicht, die Schwefelammonium nach 48 Stunden gebildet hatte, erwiesen sich aber als dick genug, um röntgenographisch erkennbare Reflexe zu liefern. Erst fünfminütiges Eintauchen in flüssigen Schwefel von etwa 300° ergab eine photographierbare schwarze Schicht, die aber keinerlei Orientierung aufwies. Freilich war bei dieser Wärmebehandlung, wie sich nachträglich beim Abätzen erwies und auch bei der Nähe des Schmelzpunktes zu erwarten war, der Einkristall selbst zu einem polykristallinen Aggregat rekristallisiert.



Abb. 12. *PbS* auf *Pb* 1 2 5. 0·760 nat. Gr.

Deshalb wurde ein anderer Kristall der Drehrichtung 1 2 5 bei nur 130° 10 Minuten mit geschmolzenem Schwefel behandelt. Die Rekristallisation blieb jetzt aus, das schwarze Bleisulfid war aber wiederum nicht orientiert (siehe Abb. 12). Wir stellen fest, daß auch in diesem System kein orientierter Anlauf erfolgt; für das Aufwachsen in der Art der Silberhalogenide ist auch der Unterschied der halben Flächendiagonale des Bleisulfids (4·14 Å) und der Würfelkante des Bleies (4·94 Å) reichlich groß, nämlich 16%.

b) Bleiselenid. Wir gingen deshalb zum Selenid über, wo der fragliche Unterschied (halbe Diagonale 4·34 Å) nur 12% beträgt. Dieselben Kristalle wurden nach Ätzen mit Salpetersäure und Perchlorsäure in einer gesättigten Lösung von Selen in Naphthalin aufgekocht, wobei sie sich schwarz färbten. Die entstandenen Diagramme entsprechen dem für *PbSe* berechneten und auch dem des synthetischen Produktes, zeigen jedoch keinerlei Orientierung.

4. Schichten auf Silberhalogeniden.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war die Unterlage der Anlaufschicht stets ein Metall. Es interessierte die Frage, ob die festgestellten positiven Orientierungseffekte umkehrbar sind, ob also insbesondere Silber, das sich aus Silberhalogenid an dessen Oberfläche bildet, eine Orientierung nach der Unterlage aufweist. Die dazu benötigten Einkristalle von Halogensilber wurden nach dem Verfahren von R. POHL in folgender Art gewonnen (Abb. 13): In dem Tiegel *A* befand sich die Schmelze, durch das Rohr *B* strich ein Chlorstrom bzw. bei Bromsilber ein bromgesättigter Luftstrom. Er trat wenige Millimeter über der Oberfläche der Schmelze aus. Diese Maßnahme war nötig, weniger zur Kühlung des gebildeten Kristalls als zur Rückhalogenierung gebildeten Photosilbers, das als Keim für Polykristalle wirkt. Der Glasstab *C* wird durch einen Schnurlauf *D* so langsam aus der Schmelze gezogen, daß die kapillar an ihm emporgezogene Schmelze eben nicht abreißt. Es entstanden so glasklare Kristallstäbe von *AgCl* und ebensolche honiggelbe von *AgBr* von 1 bis 2 mm Durchmesser, wenn der des Glasstäbchens 0·7 mm betrug. Die Kristalle sind, da wir auf Tempern i. a. verzichteten, nicht immer ganz einheitlich; die angegebenen Orientierungen erfassen daher zuweilen nicht restlos alle Reflexe.

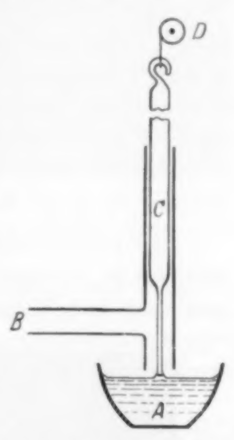


Abb. 13. Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen der Silberhalogenide.

a) Silber auf Silberbromid. Silberbromideinkristalle wurden mit Natriumthiosulfat angeätzt und dann teils im Sonnenlicht mit

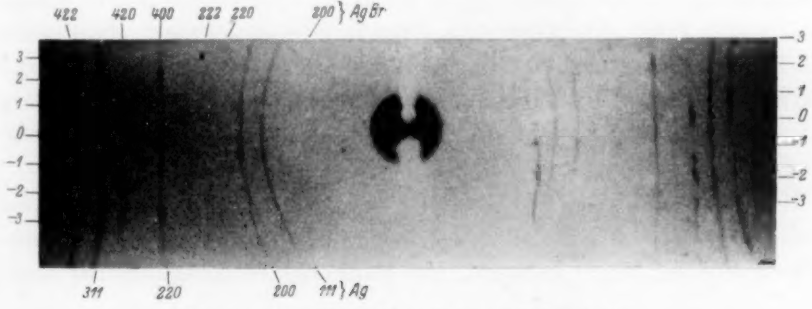


Abb. 14. *Ag* auf *AgBr* 4 8 11. 0·800 nat. Gr.

Metol-Hydrochinon-Entwickler behandelt, teils erst belichtet und dann entwickelt, was keinen Unterschied im Ergebnis erbrachte. Abb. 14 zeigt ein Beispiel: Neben den Einkristallflecken des Silberbromids (Stäbchenachse 4, 8, 11) sind die Linien des Silbers erkennbar, eine Orientierung des Silbers nach dem Bromsilber ist also nicht vorhanden, obgleich im umgekehrten Beispiel orientierter Anlauf nachgewiesen wurde. Der Grund dürfte der sein, daß beim Entstehen von Silberbromid aus Silber starke Volumenvermehrung (vom Molekularvolumen 10·3 cm³ auf 29·1 cm³) eintritt, die entstehende Schicht daher kohärent ist (vgl. SCHWAB[1])), während im umgekehrten Falle die Schrumpfung die Bildung von kleinen Einzelkristallen erleichtert.

b) Silberchlorid auf Silberbromid. Dieselben Silberbromideinkristalle wurden mit Salpetersäure von dem gebildeten Silber befreit und dann 1 Stunde mit trockenem Chlor behandelt, wobei sich



Abb. 15. *AgCl* auf *AgBr*. 0·794 nat. Gr.

ein weißer Anflug von Chlorsilber bildete. Die Röntgenaufnahme Abb. 15 zeigt neben den Reflexen des Silberbromideinkristalls jeweils auf der dem Durchstoßpunkt abgewandten Seite (kleinere Gitterkonstante!) die vollen Linien des Silberchlorids ohne jede Textur. Die Aufwachsung erfolgt also unter diesen Bedingungen in beliebiger Kristallrichtung. Auch von einer Mischkristallbildung ist auf den Aufnahmen keine Andeutung zu erblicken. Der Grund dürfte wieder der sein, daß beim Aufwachsen Schrumpfung eintritt. (Daß nicht eine Zerstörung der Oberfläche durch die vorherige Bildung und Wiederauflösung des Silbers stattgefunden hatte, zeigen Versuche, in denen dieselben Kristallindividuen Silberjodid orientierten (siehe weiter unten).)

c) Silberbromid auf Silberchlorid. Der Versuch wurde wiederum umgekehrt. Einkristalle von Silberchlorid wurden in Kaliumbromidlösung liegen gelassen. Sie wurden dabei oberflächlich opak.

[1]) Siehe auch G.-M. SCHWAB, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 137.

Die hier wie im vorhergehenden Falle eintretende Reaktion kann wohl als „Austauschanlauf" bezeichnet werden. Abb. 16 zeigt einen so behandelten Einkristall der Drehachse 111.

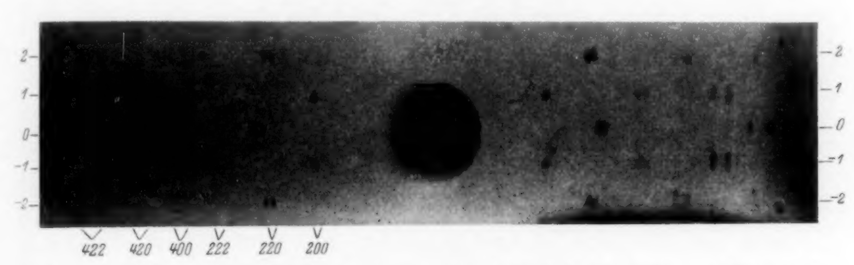


Abb. 16. *AgBr* 111 auf *AgCl* 111, isomorpher Anlauf, Frühstadium. 0·797 nat. Gr.

Es müssen auftreten: 200 auf der in unserer Zählung ersten Schichtlinie, 220 auf dem Äquator und der zweiten, 222 auf der ersten und dritten, 400 auf der zweiten, 420 auf der ersten und dritten, 422 auf dem Äquator und der zweiten Schichtlinie. Alles dies ist erfüllt. Ebenso berechnen sich die Schichtlinienabstände 5·9 mm und 12·6 mm, während beobachtet wird 6 mm und 13 mm.

Der Kristall hatte 30 Minuten in 20% *KBr* verweilt. Wir beobachteten hier sehr schön eine neue Art des orientierten Anlaufs, bei der jeder Interferenzfleck des Mutterkristalls von dem entsprechenden, sogar gleichgestalteten, der Tochterschicht begleitet ist. Das bedeutet, daß die beiden isomorphen Gitter in völliger Parallelität zueinander stehen, wie wenn die Bromionen in das Gitter ein- und die Chlorionen auswandern, ohne daß die Silberionen ihre Plätze verlassen.

Daß nicht die besonders einfache Orientierung des verwandten Grundkristalls die Ursache dieses regelmäßigen Vorganges ist, zeigt eine andere Aufnahme, bei der dasselbe Ergebnis auch mit der hoch indizierten Drehachse 3, 5, 25 erhalten wurde. Auch die Konzentration der Kaliumbromidlösung ist ohne Einfluß, denn bei 4%iger Lösung ist das Intensitätsverhältnis der *AgCl*- und *AgBr*-Flecken nicht wesentlich von dem der 20%igen Lösung verschieden. Dagegen



Abb. 17. *AgBr* 3 5 25 auf *AgCl* 3 5 25, isomorpher Anlauf, Spätstadium. 0·796 nat. Gr.

ist nach 20stündiger Einwirkung (Abb. 17) die Beugung des *AgBr* stärker geworden und die des *AgCl* fast verdeckt.

Diese neue Art des isomorphen Anlaufs (KOHLSCHÜTTER[1]) spricht von „idiomorphem" Anlauf im Falle *AgCl* auf *Ag*, so daß dieser hier passendere Ausdruck schon vergeben ist) erfordert besonderes Interesse. Zunächst ist er nicht leicht durch eine Wanderung der Silberionen zu verstehen, wie sie aus allen anderen Anlaufbeobachtungen folgt. Ferner verläuft er, wie der gewöhnliche orientierte Anlauf, nur in der Richtung der Volumenvermehrung — *AgCl* auf *AgBr* ist ja ungeordnet — und endlich zeigt er noch eine eigenartige Einzelheit, die auch auf den Abb. 16 und besonders 17 erkennbar ist: Zwischen den zusammengehörigen Interferenzen des *AgCl* und *AgBr* ist jeweils noch eine dritte Schwärzung erkennbar, die offenbar der kontinuierlichen Mischkristallreihe angehört; diese Mischkristalle bilden sich



Abb. 18. Mischkristall *AgBr* | *AgCl* auf *AgCl*, unter *AgBr*, getempert. 0·965 nat. Gr.

aber nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit, sondern die Schwärzung zeigt ein Maximum zwischen den Maxima der reinen Komponenten, so daß ein Mischkristall — vielleicht der geordnete, vielleicht der tiefstschmelzende — bevorzugt erscheint.

Tempert man solche Präparate 30 Minuten bei 350°, so verschwindet *AgCl* vollkommen aus dem Röntgenbild, während der intermediäre Mischkristall sehr verstärkt erscheint, wiederum bei der bevorzugten Konzentration (Abb. 18). Seine Bildung in höherer Menge kann nicht über den Schmelzvorgang erfolgt sein, da der minimale Schmelzpunkt 413° beträgt. Es wäre aber möglich, daß schon unterhalb des Schmelzpunktes eine Zone bestimmter Zusammensetzung eine Zone erhöhter Ionenbeweglichkeit darstellt und deshalb auf Kosten ihrer Umgebung wächst. Diese interessanten Verhältnisse sollen weiter untersucht werden.

[1]) V. KOHLSCHÜTTER und E. KRÄHENBÜHL, Z. Elektrochem. **29** (1923) 570.

d) Silberjodid auf Silberbromid. So war es z. B. von Interesse, ob eine solche isomorphe Einwanderung auch dem Jodion im Silberbromidgitter möglich ist; das hexagonale *AgJ* ist zwar nicht isomorph mit *AgBr*, bildet aber immerhin Mischkristalle damit. Es wurde also ein *AgBr*-Kristall (Drehachse ungefähr 234) 15 Minuten bzw. 20 Stunden in 4%iger Kaliumjodidlösung belassen. Er wurde dabei opak gelb. Das Diagramm (Abb. 19 des 20stündigen Versuchs) ist von Anfang an das des hexagonalen Silberjodids mit einer deutlichen Orientierung. Hier tritt also ein nicht isomorpher, aber orientierter Anlauf ein; die Beziehungen der beiden Gitterorientierungen wurden noch nicht weiter untersucht.

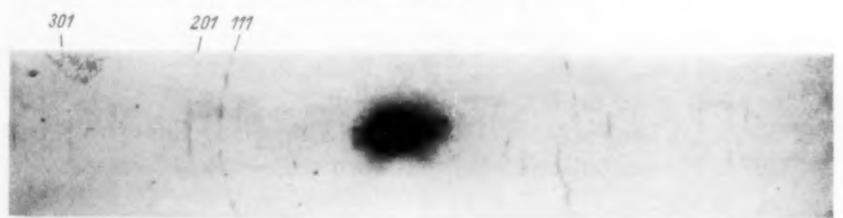


Abb. 19. *AgJ* orientiert auf *AgBr*. 0·959 nat. Gr.

Auch nach dem Tempern bei 350° tritt hier keine Mischkristallbildung ein (der minimale Mischschmelzpunkt ist 378°). Wohl aber durchläuft dabei das *AgJ* seinen Umwandlungspunkt (145°) und verliert dabei seine Orientierung. Bei der Rückumwandlung hat das darunterliegende *AgBr* keine richtende Wirkung mehr auf die wiederentstehenden hexagonalen Kristalle.

Schlußbemerkung.

Wir fassen die erhaltenen Ergebnisse in folgender Tabelle zusammen, in der a_1 die Gitterkonstante des Grundmaterials, a_2 die des Schichtmaterials ist, Δ den Unterschied der aufeinander zu beziehenden Gitterabstände bedeutet:

Grundmaterial	Schicht	a_1	a_2	$\frac{1}{2} a_2 \sqrt{2}$	Δ %	Orientierung
Ag	*AgCl*	4·08	5·54	3·94	− 3·5	+
Ag	*AgBr*	4·08	5·76	4·07	− 0·2	+
Cu	*CuCl*	3·61	5·41	3·82	+ 6·0	−
Cu	*CuJ*	3·61	6·05	4·28	+18·7	−
Cu	Cu_2O	3·61	4·26	3·01	−20	−

18*

Grund-material	Schicht	a_1	a_2	$\frac{1}{2} a_2 \sqrt{2}$	Δ %	Orien-tierung
Pb	*PbS*	4·94	5·93	4·14	−16·1	−
Pb	*PbSe*	4·94	6·14	4·34	−12	−
AgCl	*AgBr*	5·54	5·76		+ 4·0	+
AgBr	*AgCl*	5·76	5·54		− 4·0	−
AgBr	*AgJ*					+

Die gefundenen positiven Fälle orientierter Aufwachsung beim Anlauf lassen sich durch folgende Regeln gemeinsam aussprechen: Orientierter Anlauf tritt ein, wenn 1. die Anlaufschicht ein größeres Molekularvolumen hat als das Grundmaterial, 2. die beiden Gitter Ebenen aufweisen, in denen gleichartige Atome periodisch aufeinander passen, wobei 3. die Unterschiede zusammengehöriger Abstände nicht mehr als 5% betragen sollen.

Natürlich ist das Material nicht reichhaltig genug, um diese Sätze als bindend hinzustellen: Es dürften auch noch andere Bedingungen gelten. Immerhin läßt ihre Verwandtschaft mit den GRIMMschen Bedingungen der Mischkristallbildung sie plausibel erscheinen und rechtfertigt ihre Verwendung als Arbeitshypothese.

Für einen Teil des benutzten Filmmaterials bin ich der I.G. Farbenindustrie, Werk AGFA, insbesondere Herrn Prof. J. EGGERT, zu wärmstem Danke verbunden.

Abteilung für Anorganische, Physikalische und Katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Piräus (Griechenland), im Januar 1942.

Über die Feinstruktur von Wollkeratin.

Von

H. Nowotny und **H. Zahn** [1]).

(Mit 11 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 42.)

1. Die Feinstruktur der Keratine und die Beteiligung flächenhafter Bauelemente wird besprochen. Die Ursache der Rostbildung wird auf die Verschiedenheiten der seitlichen Bindungsmechanismen zurückgeführt, welche zwischen den Hauptketten wirksam sind. Im Gegensatz zu der Auffassung von ASTBURY werden die Peptidroste durch die Rückgratebene („backbone") gelegt.

2. An Keratinplättchen (Stachelschweinkiel, Schweinsborsten, Fingernagelkeratin usw.) wurde eine natürliche höhere Orientierung (Laminarstruktur) gefunden.

3. Das β-Keratin (gedehnte Form) enthält wesentlich weniger paketierte (kristallisierte) Anteile als Naturseide. Wie aus dem Vergleich der Röntgenogramme und ihrer Photometerkurven hervorgeht, muß der „kristallisierte" Anteil im α-Keratin (ungedehnte Form) noch erheblich kleiner sein. Das α-Keratin wird als mesomorphe Phase aufgefaßt.

4. Vorkommen und Bedeutung der Laminarstruktur bei anderen Naturstoffen wird kurz besprochen. An Hautsubstanz sowie am elastischen Nackenband konnte höhere Orientierung nachgewiesen werden.

Einleitung.

Nach wie vor wendet sich ein großes Interesse der Erforschung von Faserproteinen und globularen Eiweißkörpern zu, sowohl vom chemischen wie vom strukturellen Gesichtspunkt. ASTBURY [2]), dem wir weittragende Erkenntnisse über das Wesen der Keratinstruktur verdanken, erörtert mit Rücksicht auf die Befunde von BERGMANN und NIEMANN [3]) die Beziehung zwischen globularen und faserförmigen Proteinen und hält es für möglich, daß diese ursprüngliche Zweiteilung der Proteine mehr und mehr ihre Berechtigung verlieren könnte. So fanden BERGMANN und NIEMANN, daß allen Proteinen derselbe

[1]) 8. Mitteilung über Struktur und Reaktionsfähigkeit der Wollfaser (7. Mitteilung vgl. E. ELÖD, H. NOWOTNY und H. ZAHN, Melliand Textilber. **23** (1942) 58). [2]) W. T. ASTBURY und A. STREET, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **230** (1932) 75. W. T. ASTBURY und H. J. WOODS, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **232** (1934) 333. W. T. ASTBURY und W. A. SISSON, Proc. Roy. Soc. London (A) **150** (1935) 535. [3]) M. BERGMANN und C. NIEMANN, J. biol. Chem. **115** (1936) 77; **118** (1937) 301. Science **86** (1937) 187.

chemische Bauplan gemeinsam ist, nach welchem die verschiedenen Aminosäuren vorkommen. Die Häufigkeit der auftretenden Aminosäuren läßt sich stets durch ein und dasselbe Schema von der Form $2^n 3^m$ ausdrücken, worin n und m ganze Zahlen bedeuten. Für gestrecktes Haarkeratin ermittelte ASTBURY[1]) die Häufigkeit der hier beteiligten Aminosäuren aus röntgenographischen Daten des α-Keratins; dabei wird hervorgehoben, daß gerade hinsichtlich des Cystins — der Bestandteil der Wolle, dessen Bedeutung viel umstritten ist — eine nur mäßig zuverlässige Eingliederung in das allgemeine Proteinschema möglich ist. Es ist auch bekannt und Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen, daß der Cystingehalt großen Schwankungen unterliegt.

a b

Abb. 1. Schematische Darstellung einer Polypeptidkette a) im α-Keratin, b) im β-Keratin (ASTBURY).

Dem ASTBURYschen Modell des Wollkeratins liegt ein aus zickzackförmigen Hauptvalenzketten aufgebautes Gitter zugrunde, wobei die einzelnen Ketten einmal durch sogenannte Seitenketten (im wesentlichen Cystinbrücken und Salzbindungen) und in der dazu senkrechten Richtung durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten werden. Beim Dehnen (Übergang vom α-Keratin in das β-Keratin) werden die in der α-Form gefalteten Ketten gestreckt, wie die Abb. 1a und 1b zeigt; hierbei ändert sich das Röntgenogramm. Der Vergleich der beiden Diagramme (Abb. 8) läßt unmittelbar erkennen, daß das Interferenzbild der β-Form (b) ungleich ausgeprägter ist als das der α-Form (c). Qualitativ können wir sofort aussagen, daß sich die Streuung gittermäßig geordneter Teile (Micellen) stark unterscheidet, auf welchen Umstand gerade hier im Rahmen dieser Untersuchung mit Nachdruck hingewiesen werden soll.

In den vorangegangenen Arbeiten[2]) konnten ELÖD, NOWOTNY und ZAHN nachweisen, daß die Auffassung über die Seitenkettenbindung, im besonderen über die Funktion der Cystinbrücken, eine Abänderung erfahren muß.

Was nun den Zusammenhalt der Ketten in der anderen Richtung betrifft, so sei hier etwas ausführlicher auf die Überlegungen eingegangen, denen beim Aufbau von Proteinen eine zunehmende Rolle

[1]) W. T. ASTBURY, Nature **140** (1937) 968. [2]) E. ELÖD, H. NOWOTNY und H. ZAHN, Melliand Textilber. **21** (1940) 385, 617; **22** (1941) 76; **23** (1942) 58. Kolloid-Z. **93** (1940) 50; **95** (1941) 81. E. ELÖD, Kolloid-Z. **96** (1941) 284.

beigemessen wird, vor allem hinsichtlich der Beteiligung von Netzstrukturen, d. h. flächenhaften Bauelementen. Hier sei in erster Linie an

Abb. 2. Schema der Vernetzung von Polypeptidketten (Cycloltheorie nach WRINCH).

die von WRINCH [1]) entwickelte Cycloltheorie erinnert, die, wie die Abb. 2 erkennen läßt, eine völlige Vernetzung der Polypeptide durch *NH*- und *CO*-Gruppen vorsieht. So stellt sich auch der Vorgang des Faltens der Polypeptidketten bei der Umwandlung von β-Keratin in α-Keratin nach ASTBURY und WRINCH [2]) als eine innermolekulare Transformation eines faserförmigen in ein „globulares" Protein dar, einerlei, ob man im speziellen eine Lactim-Lactam [3]) oder Keto-Enol-Umlagerung in 6er- oder 5er-Ringe annimmt (Abb. 3).

Abb. 3. Möglichkeiten einer Ringbildung aus Polypeptidketten im α-Keratin nach ASTBURY und WRINCH.

[1]) Vgl. D. M. WRINCH und D. JORDAN LLOYD, Nature **138** (1936) 758. [2]) W. T. ASTBURY und D. M. WRINCH, Nature **139** (1937) 798. W. T. ASTBURY, Nature **140** (1938) 968. [3]) F. C. FRANK in W. T. ASTBURY und H. J. WOODS, loc. cit. Anm. 2, S. 265.

An allen diesen Modellen ist vielleicht weniger ihre Wahrscheinlichkeit in dieser Form bemerkenswert, als vielmehr die Bestrebung, derartige Modellvorstellungen anzunehmen in der Absicht, eine Brücke zwischen dem kettenförmigen und dem netzförmigen Bauelement bei den Proteinen zu schlagen. Eine Rostbildung im Keratin der Wolle nimmt denn auch ASTBURY als allgemeines Bauprinzip an, und zwar in der Weise, daß die Roste[1]) durch Haupt- und Seitenketten gebildet werden, während nach unserer Auffassung die Verknüpfung der Polypeptidketten in der sogenannten „backbone"-Ebene stärker und enger ist als in der dazu senkrechten Richtung der Seitenkettenbindung, weshalb auch die Vernetzung der Ketten zwischen *CO*- und *NH*-Gruppen (backbone) als wahrscheinlich angesehen wird. Die Gründe, welche diese Annahme stützen, sollen nun im einzelnen näher besprochen werden.

An den Beginn stellen wir einige Analogien, die uns über die Kräfteverhältnisse in den beiden zur Hauptkette senkrechten Richtungen besonders im Hinblick auf den allgemeinen Bauplan der Proteine einen Aufschluß geben. An den verschiedensten Proteinen, wie Tabaksamenglobulin, Edestin, Pepsin, denaturiertem Eieralbumin, Serumalbumin, Trypsin und anderen wurden röntgenographisch jeweils zwei charakteristische Abstände bei etwa $10{\cdot}4 \pm 0{\cdot}6$ Å und bei $4{\cdot}6 \pm 0{\cdot}1_5$ Å festgestellt, die sich als zwei diffuse Ringe im Diagramm zu erkennen geben[2]); sie entsprechen dem Abstand der Hauptketten in der Seitenkettenrichtung bzw. dem in der auf beiden senkrecht stehenden Richtung („backbone"-Bindung). Dazu wurde bereits von ASTBURY bemerkt, wie ungleich weniger veränderlich der Abstand in dieser Rückgratebene gegenüber dem Seitenkettenabstand ist, was bereits für eine festere Bindung in der „backbone"-Richtung sprechen könnte. Deutlicher tritt diese Tatsache hervor, wenn man die Quellung derartiger Polypeptide betrachtet. ASTBURY und LOMAX[2])

[1]) Von einem Rost zu sprechen hat natürlich nur einen Sinn, wenn der Zusammenhalt in dem Rost so kräftig ist, daß er auch isoliert vorkommen kann, ohne ganz aufgeteilt zu werden. In seiner Diskussionsbemerkung spricht SCHIEBOLD*) von einer Rostbildung in unserem Sinne, die er der Überlegung von ASTBURY zuschreibt. Wir betonen, daß die Auffassung der Rostbildung durch die backbone-Bindung erstmalig von uns entwickelt wurde, während ASTBURY noch in seiner letzten Arbeit an dem Rostbegriff durch die Seitenketten festhält.

[2]) W. T. ASTBURY und R. LOMAX, J. chem. Soc. London **1935**, 846.

*) E. SCHIEBOLD, Diskussionsbemerkung zu E. ELÖD, Kolloid-Z. **96** (1941) 284.

konnten nachweisen, daß sich in der gequollenen Faser der Seitenkettenabstand erheblich mehr vergrößert als der Rückgratabstand. Eine derartige anisotrope Quellung bedeutet entweder das Vorhandensein verschiedenartiger oder verschieden starker Bindungen. Ein erster Hinweis für die stärkere Bindung der Hauptketten in der Richtung der „backbone“ kann in dem Verhalten der Micellen des β-Keratins in Horn bei der Orientierung gesehen werden, welches man in Wasserdampf gequetscht hat[1]). Hierbei stellen sich die Seitenketten senkrecht zur Quetschebene, in welcher die Hauptketten parallel gelagert sind. Man muß daraus entnehmen, daß die parallel zur Quetschebene gelagerten Hauptketten die Peptidroste bilden. EWLES und SPEAKMAN[2]) sprachen erstmalig die Ansicht aus, daß die Wolle aus Zellen besteht, die durch molekulare Schichten begrenzt sind, wobei zwischen diesen parallelen Wänden ein Abstand von 10·3 Å (Seitenkettenabstand) herrscht. Die einzelnen Micellen der Wolle sind aus wenigen derartigen Rosten aufgebaut, die dünne, flache Pakete bilden, in welchen die Seitenketten unter einem stumpfen Winkel auf die größere Fläche des Micells, also auf den durch die Backbonebindung verknüpften Hauptketten entstehenden Rosten angeordnet sind. Denaturierte Proteine, wie Pepsinpräparate, die von BERNAL und CROWFOOT[3]) in ihrem strukturellen Aufbau eingehend untersucht wurden, sollen ebenfalls aus Schichten aufgebaut sein, die hier aus hexagonalen Molekülnetzen bestehen. Neuerdings betont auch NEURATH[4]) auf Grund kristallchemischer Überlegungen die Notwendigkeit, daß bei Proteinfilmen die Seitenketten aus der Filmebene senkrecht nach oben und nach unten herausragen müssen. Bei der Faltung der Hauptketten in der Filmebene soll sogar eine Veränderung der Seitenketten eintreten.

Die Laminarstruktur.

Um unsere Auffassung von der Rostbildung der Ketten der Faserkeratine in der backbone-Richtung nachzuweisen, untersuchten wir, da die Randzonen an Haaren[5]) nur schwer herauszupräparieren

[1]) W. T. ASTBURY und W. A. SISSON, loc. cit. Anm. 2, S. 265. [2]) J. EWLES und J. B. SPEAKMAN, Nature **122** (1928) 346. [3]) J. D. BERNAL und O. CROWFOOT, Nature **133** (1934) 794. [4]) H. NEURATH, J. physic. Chem. **44** (1940) 296. [5]) Ist der Rostcharakter in den Faserproteinen vorhanden, dann sollte er sich bereits im äußeren Aufbau bemerkbar machen. Da die Faser rotationssymmetrisch gewachsen ist, kann deshalb der laminare Charakter nur in einem Segment der Faser erfaßt werden.

und außerdem meist für eine röntgenographische Untersuchung zu klein dimensioniert sind, verschiedene Keratine, wie Borsten, Nägel und anderes. Nach dem so ähnlichen Aufbau dieser Naturstoffe mit der Wolle dürfte eine Übertragung der Ergebnisse auf letztere nicht mehr zu gewagt sein. Bei der äußeren Betrachtung von Fingernagelkeratin fällt unmittelbar auf, daß die Netz-(Rost-)Struktur stärker ausgeprägt ist als die Faserung. Röntgenographisch zeigt sich in der Tat, daß z. B. eine Vorzugsrichtung beim Fingernagel gar nicht vorhanden ist bzw. wenn von einer solchen gesprochen werden kann, liegt sie eher unter einem stumpfen Winkel zur Fingerrichtung[1]).

Kleine Plättchen derartiger Keratine wurden jeweils parallel und senkrecht zur äußeren Wandung aufgenommen. Um gleiche Absorptionsverhältnisse in beiden Stellungen zu erreichen, wurde das Präparat ebenso breit wie dick geschnitten. ASTBURY und SISSON[2]) unternahmen bereits ähnliche Versuche, ebenfalls in der Absicht, eine natürliche höhere Orientierung aufzufinden. Man findet bei sämtlichen Präparaten den Seitenkettenreflex bei paralleler Stellung (Primärstrahl parallel zur Wand) etwas stärker ausgeprägt gegenüber dem weiter außen liegenden breiten Ring im α-Keratin als bei senkrechter Durchstrahlung des Präparates. Noch besser vergleicht man die Intensität des Seitenkettenreflexes jeweils mit der Meridianinterferenz (5·05 Å). Diese Interferenz entspricht einem Abstand in der Faserrichtung[3]) und besitzt daher in beiden seitlichen Durchstrahlungsrichtungen gleiche Intensität.

Die hier festgestellte Orientierung ist aber, was besonders bemerkt werden muß, bei weitem nicht so ausgeprägt, wie sie z. B. HEYN[4]) an einem anderen natürlichen Faserstoff, den Chitinzellwänden, fand. Abb. 4a und 4b gibt die Anordnung der Hauptketten (Cellulose) und Proteinseitenketten wieder, wobei man erkennt, daß auch hier die langen Seitenketten im Abstande von 9·8 Å senkrecht zu den Zellwänden stehen, die ihrerseits durch die stärkere Verknüpfung der Cellulosehauptketten im Abstand von 4·6 Å entstehen.

---

[1]) J. C. DERCKSEN, C. C. HERINGA und A. WEIDINGER, Acta neerl. morph. 1 (1937) 31. [2]) ASTBURY und SISSON, loc. cit. Anm. 2, S. 265. [3]) ASTBURY deutete diese Interferenz ursprünglich als den Abstand der Pseudodiketopiperazinringe. Neuerdings hat er diese Auffassung wieder aufgegeben. Wir glauben an eine Verwandtschaft mit der backbone-Interferenz von 4·65 Å im β-Keratin, worüber demnächst gesondert berichtet werden soll. [4]) A. N. J. HEYN, Protoplasma **25** (1936) 372.

Die Ursache für die geringe Ausbildung der höheren Orientierung bei den Keratinen soll später noch erörtert werden.

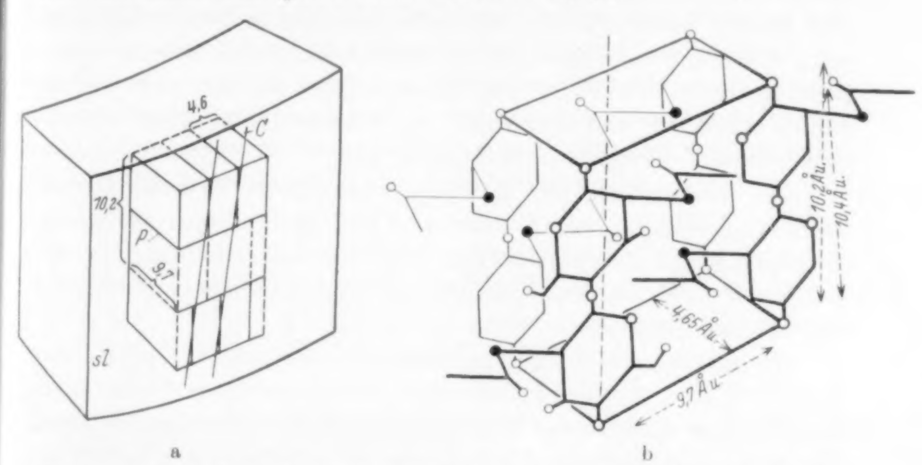


Abb. 4a und 4b. Lage der Einheitszelle von Chitin (Pilzchitin) zur Zellwand. C = Richtung der „Cellulosekette" (b-Achse), P = Richtung der „Proteinseitenkette" (a-Achse), sl Zellwand nach A. N. J. Heyn. ○ Sauerstoff, ● Stickstoff.

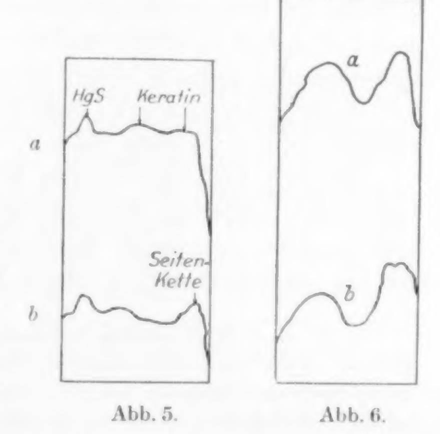


Abb. 5 und Abb. 6. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen (Äquator). Abb. 5. Stachelschweinborste mit *Hg* und Wasser behandelt. Abb. 6. Fingernagel. a) senkrecht, b) parallel zum Primärstrahl. Der Seitenkettenreflex (jeweils rechts) ist bei paralleler Durchstrahlung des Blättchens wegen der höheren Orientierung stärker ausgeprägt als bei senkrechter Durchstrahlung.

Wird bei paralleler Stellung der Seitenkettenreflex verstärkt, so heißt dies nichts anderes, als daß die langen Seitenketten senkrecht zur Wand stehen, zu welcher parallel die Roste gelagert sind. In den nächsten Abb. 5 und 6 sind die Photometerkurven verschiedener Keratinröntgenogramme in den zwei angegebenen Stellungen wiedergegeben. Der mit freiem Auge kaum erkennbare Unterschied in der

Intensitätsverteilung kommt nunmehr genügend zum Ausdruck. Die höhere Orientierung liegt, verglichen mit der Blättchengröße, nur in sehr kleinen Bereichen vor. Dies geht unmittelbar aus Röntgenaufnahmen in der Faserrichtung (Primärstrahl parallel zur Faserrichtung, Blättchenebene senkrecht zur Kameraachse) hervor. Wir müssen daraus schließen, daß das Micell im α-Keratin sehr klein ist und eine nur sehr geringe innere Ordnung hat.

Die Roststruktur der Faserproteine ist die Ursache für die lamellare Ausbildung der Micellen und gibt nach unserer Auffassung (Rostbildung der Polypeptidketten in der backbone-Richtung) die Erklärung für die an den Wänden von Faserproteinen auftretenden Interferenzverhältnisse[1]).

Herrmann, Abitz und Gerngross[2]) sowie später Kratky und Mark[3]) zeigten, daß der Makroaufbau hochmolekularer Stoffe durch das Bestehen sogenannter nichtindividueller Micellen charakterisiert ist, indem durchlaufende Hauptketten an verschiedenen Stellen geordneten Bereichen (Micellen), an anderen Stellen ungeordneten Gebieten (amorphe Teile) angehören. Während in neuester Zeit Hosemann[4]) auf Grund der Fresnel-Streuung (Röntgenstreuung isolierter Teilchen bei Berücksichtigung ihrer Form) z. B. bei Cellulose zu einem ziemlich aufgelösten Aufbau der rotationssymmetrischen Micellen untereinander gelangt, halten die meisten Forscher, wie Meyer und van Wyck[5]), Kratky[6]), an einer weitgehenden Ordnung und Parallelisierung der Hauptketten fest.

Für den Fall des Keratins müßten wir die Theorie der nichtindividuellen Micellen dahin erweitern, daß beim Haarkeratin mehr oder weniger ausgeprägte Roste als Strukturelemente an Stelle der Ketten anzunehmen sind; diese Roste können zueinander parallel

[1]) Zu dem völlig gleichen Ergebnis kommt auch Janssen*), der die Rostbildung wie wir durch die Verknüpfung der Hauptketten senkrecht zu den Seitenketten sieht und nicht, wie Astbury ursprünglich annahm, von einer Rostbildung (grid) in den Seitenketten spricht. Astbury vertritt auch in seinen neuen Kollagenarbeiten†) weiterhin seine alte Rostbildungstheorie. [2]) W. Abitz, O. Gerngross und K. Herrmann, Naturwiss. **18** (1930) 754. [3]) O. Kratky und H. Mark, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 129. [4]) H. Hosemann, Z. Elektrochem. **46** (1940) 535. [5]) K. H. Meyer und A. J. A. van Wyck, Z. Elektrochem. **47** (1941) 353. [6]) O. Kratky, Kolloid-Z. **96** (1941) 301.

*) L. W. Janssen, Protoplasma **33** (1939) 410.

†) W. T. Astbury, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **24** (1940) 69.

liegen, paketiert (Micellen) oder ungeordnet (amorph) sein. Der Abstand parallelisierter Rostebenen beträgt entsprechend dem Seitenkettenreflex etwa 9·8 Å. Ein derartiger Aufbau der Keratine mit durchlaufenden Netzflächen, wie er in Abb. 7a und 7b dargestellt ist, würde erklären, daß selbst bei schwachen Seitenkettenbindungen (Salzbindungen müßten bereits in sauren oder alkalischen Medien leicht aufgehen) durch die ausgedehnten und ineinander übergehenden Flächen eine hohe Stabilität der Faser erreicht wird.

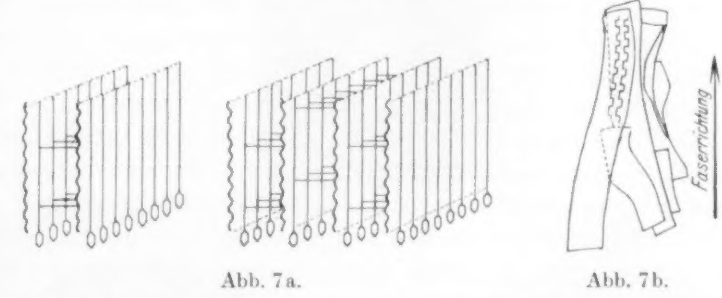


Abb. 7a. Abb. 7b.

Abb. 7a. Schematische Darstellung des Proteinaufbaues aus Lamellen nach L. W. Janssen.

Abb. 7b. Schematische Darstellung zur Laminarstruktur der Wollfaser. Lamellen aus einem Faserstück (seitliche Ansicht).

Hinsichtlich der Frage, wieviel im α-Keratin paketiert, also kristallisiert ist, wollen wir nur eine vergleichende Betrachtung anstellen. Die Abb. 8a, 8b und 8c zeigen die Röntgenogramme von Seide, β-Keratin und α-Keratin. Bereits die Seide soll nach Brill[1]) nur etwa 40% kristallisierte Peptide enthalten. Demnach muß der Gehalt an Kristalliten (Micellen) gegenüber den ungeordneten, amorphen Teilen im β-Keratin noch wesentlich kleiner sein. Aus einer Photometrierung von Röntgenogrammen des β-Keratins ergab sich eine beträchtliche Untergrundschwärzung, die sich an den Stellen, wo die Hauptschwärzungen des α-Keratins liegen, besonders bemerkbar machen. Sicherlich ist die Zahl der geordneten Bereiche im β-Keratin wesentlich kleiner als der Anteil der Micellen in der Seide. Ein Sprung von etwa derselben Größe im Verhältnis zwischen geordneter und ungeordneter Streuung ergibt sich beim Vergleich zwischen β-Keratin und α-Keratin. Von einem System von Interferenzen, das von einem

[1]) R. Brill, Liebigs Ann. Chem. **431** (1923) 2021. K. H. Meyer und H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1932.

Gitter herrührt, kann beim α-Keratin nicht mehr gesprochen werden, wenn auch der Fasercharakter eine gittermäßige Ordnung wahrscheinlich macht. In diesem Zusammenhang weisen wir darauf hin, daß MISCH[1]) bei der Dehnung von Polyvinylacetat Diagramme mit Vorzugsrichtungen erhält, ohne daß eine Kristallisation eintritt[2]). Ebenso weiß man aus den Erscheinungen bei quasi-

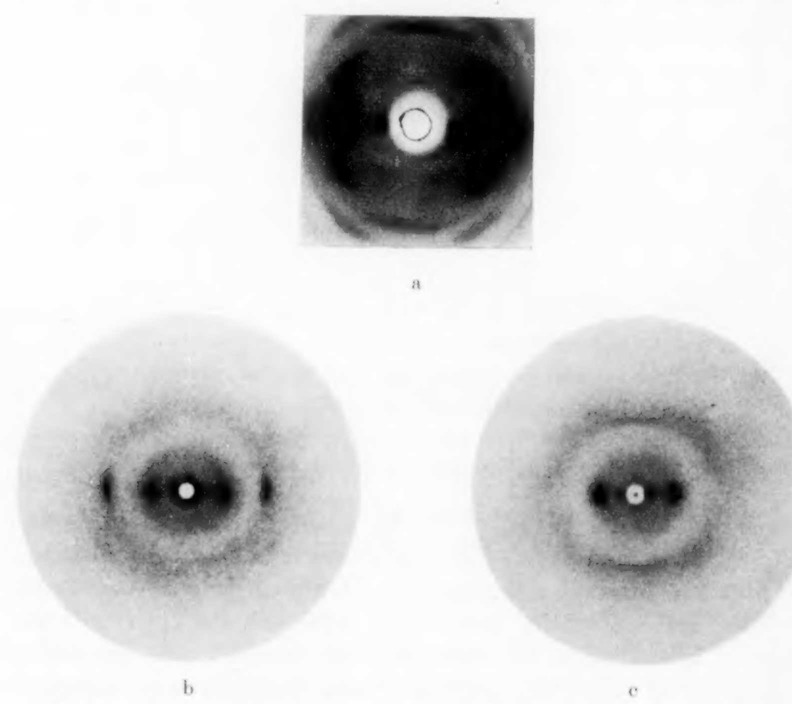


Abb. 8. Röntgenogramme von a) Naturseide, b) β-Keratin, c) α-Keratin.

[1]) L. MISCH und L. PICKEN, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 398.

[2]) Wir können uns der Auffassung von SCHIEBOLD*) nicht anschließen, nach welchem das α-Keratin der Wolle wegen der vorhandenen Anisotropie kristalliner oder teilweise kristalliner Natur sein muß. Im Röntgenogramm ist ja gerade die gesamte Streuung erfaßt. Der starke Seitenkettenreflex z. B. muß bzw. kann nicht vom „micellaren" Anteil allein stammen. Im übrigen hält der Verfasser eine teilweise Kristallisation beim Übergang vom α- zum β-Keratin für möglich. Als Strukturmodelle werden beim α-Keratin einschließlich dem superkontrahierten Keratin drei Formen vorgeschlagen: α, α' und α''. Sie sind in dieser Reihenfolge in Übereinstimmung mit unseren Annahmen im wesentlichen immer stärker gewellt und einge-

*) E. SCHIEBOLD, Diskussionsbemerkung zu E. ELÖD, Kolloid-Z. **96** (1941) 284.

kristallinen Flüssigkeiten, die in äußeren Feldern (elektrischen oder magnetischen) orientiert werden, daß anisotrope Diagramme nicht unbedingt an das Vorhandensein gittermäßiger Bereiche im Sinne einer echten Kristallisation gebunden sind. Wir neigen deshalb mehr dazu, die α-Keratinphase als Zwischenzustand zwischen Kristall und amorphem Körper anzusprechen. Natürlich kann man hier die allgemeine Frage stellen, wo die Grenze zwischen diesen Zuständen zu ziehen ist. Zweifelsohne kann, sofern man an dem α-Keratinkristall festhält, der Anteil solcher gegenüber der Hauptmenge nur verschwindend gering sein, ganz abgesehen davon, daß wegen der Kleinheit solcher echter Micellen alle Übergänge von diesem zum Einzelrost gegeben sind. Wir nehmen ein ungefähr paralleles System von Rosten oder Wellrosten an, die etwa im Abstand von 9·8 Å liegen. Im Falle eines Wellrostes bleibt die Ordnung in der Faserachse bestehen, ebenso in der Seitenkette, hier allerdings wird die Schwankung wesentlich größer und nur eine kleine Zahl von Rosten wird parallelisiert sein (z. B. ergeben fünf Roste ein 50 Å dickes Paket), was die breite äquatoriale Ausdehnung der reziproken Gitterpunkte zur Folge hat. Keine gittermäßige Ordnung herrscht jedoch in der Richtung der backbone-Ebene, in welcher Dimension die Roste parallel zueinander beweglicher sind. C. HERMANN leitete 18 mesomorphe Translationstypen ab und beschrieb die typischen dabei auftretenden Röntgenogramme[1]). Von diesen kommen für eine nähere Diskussion hinsichtlich der Struktur des α-Keratins folgende in Frage:

rollt. Daß sich röntgenographisch außer dem von uns festgestellten Anisotropieverlust bei immer stärkerer Knäuelung keine charakteristische Veränderung der Interferenzen feststellen läßt, spricht wohl eher für unsere Annahme, wonach von einer in Frage kommenden dreidimensionalen Ordnung wesentlicher Bereiche des α-Keratins nicht mehr gesprochen werden kann. Geht man dazu über, die α-Kristallite bei SCHIEBOLDS Strukturen von α, α' und α'' als sehr klein und wenig aufzufassen, so gehen wohl beide Vorstellungen ineinander über. Eine Entscheidung in dieser Frage dürfte sich bestenfalls mit monochromatischer langwelliger Röntgenstrahlung herbeiführen lassen.

[1]) Es werden vier Arten von Translationen unterschieden, die mit S-, R-, D- und P-Translation bezeichnet sind. Die S-Translation ist die allgemeine statistische, R die reziproke, D eine echte direkte Translation und P eine Pseudotranslation. Der amorphe Körper ist durch drei in linear unabhängigen Richtungen statistische Translationen gegeben, also S, S, S. Der Kristall als anderer Grenzfall kann beschrieben werden durch (RD), (RD), (RD). Dieses Doppelsymbol folgt aus der Tatsache, daß durch drei echte Translationen zugleich auch die drei reziproken Translationen erfüllt sind (vgl. C. HERMANN, Z. Kristallogr. (A) **79** (1931) 186).

Für geradlinige parallele Ketten, die in beliebigem Abstand liegen und in der Kettenrichtung verschoben sind, heißt der Translationstyp S, S, D. Bei monochromatischer Strahlung ergeben sich Schichtlinien mit kontinuierlich ausgeschmierter Intensität. Beim Typ R, R, D — parallele Ketten in ihrer Richtung verschiebbar, die aber eine dazu geneigte Ebene nach einem Kreuzgitter schneiden — gibt eine monochromatische Drehaufnahme (oder Faser mit Rotationsstruktur) ein Schichtliniendiagramm mit verschmierten Schichtlinien, während der Äquator aus scharfen Einzelreflexen besteht. Der Translationstyp $R, D, (RD)$ sieht eine Schar paralleler Ebenen vor, die in einer Richtung der Ebene verschiebbar sind. Eine monochromatische Röntgenaufnahme gibt bei Drehung um eine senkrecht zu dieser Verschiebungsrichtung (backbone-Richtung beim α-Keratin) liegende Achse (Faserrichtung) Schichtlinien und Einzelreflexe auf diesen. Am Äquator können nur die Interferenzen von der Reflexion an den äquidistanten Netzen auftreten (Seitenkettenreflex). Die Sichel im Meridian beim α-Keratin entspräche der Schichtlinie (Faserperiode). Der Fall beim α-Keratin ist noch dadurch besonders charakterisiert, daß die Paketierung der Netze eben sehr gering ist und die Ketten in den Netzen (Rosten) eine Lageschwankung von 10° bis 20° aufweisen. Daneben überlagert sich noch eine allgemeine, mäßig orientierte Streuung, entsprechend innerer und Molekül-Interferenzen einzelner Roste und Ketten. Auf diese Weise läßt sich das Diagramm des α-Keratins am besten verstehen.

Etwa gleichzeitig mit unserer ersten Veröffentlichung[1]), in der wir uns zu einer Erweiterung bzw. Abänderung der ASTBURYschen Keratinmodelle bekannten, erschien von ASTBURY[2]) eine Arbeit, worin er die Ansicht diskutiert, ob nicht auch die intramolekularen Faltungen des α-Keratins ihrem Wesen nach dem Typ des β-Keratins zuzurechnen sind. Um die orientierte Denaturierung des Excelsins zu erklären, nimmt der Verfasser ebenfalls an, daß bei dieser Umwandlung von globularem zum Faserprotein stets die β-Phase vorliegt, und bemerkt, daß die vorherrschende und maßgebende Bindung in der backbone-Richtung liegt, in der Wasserstoffbrücken zwischen den CO- und NH-Gruppen betätigt sein sollen.

Im Anschluß an diese Überlegungen wollen wir an dem einfachsten Modell des zunächst eben gedachten Rostes die Frage auf-

[1]) E. ELÖD, H. NOWOTNY und H. ZAHN, Melliand Textilber. **21** (1940) 385.

[2]) W. T. ASTBURY, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 871.

werfen, ob derartige große Kräfte zum Zusammenschluß der Hauptketten in der backbone-Richtung auch vorhanden sein können. Mit den Abständen $>C=O=1{\cdot}44$, $>C-C<=1{\cdot}54$, $-C-N<=1{\cdot}38$ und $>N-H=0{\cdot}9$ Å gelangen wir für die gestreckte Form zu einer Anordnung (siehe Abb. 9), worin sich die CO- und NH-Gruppen tatsächlich sehr stark nähern; die Schwerpunkte von O und H haben einen Abstand von nur 1·5 Å.

Die Polarisation dieser beiden in Frage kommenden Gruppen ist außerordentlich groß, weshalb es in keiner Weise überrascht, wenn zwischen ihnen eine kräftige Bindung etwa in Form einer Wasserstoffbrücke besteht, wie sie kürzlich BRILL[1]) als wahrscheinlich angenommen hat[2]).

Alle diese Ergebnisse und Überlegungen lassen uns den Schluß berechtigt erscheinen, daß die laminare Struktur in kleinsten Bereichen auch im Wollkeratin gewahrt bleibt[3]).

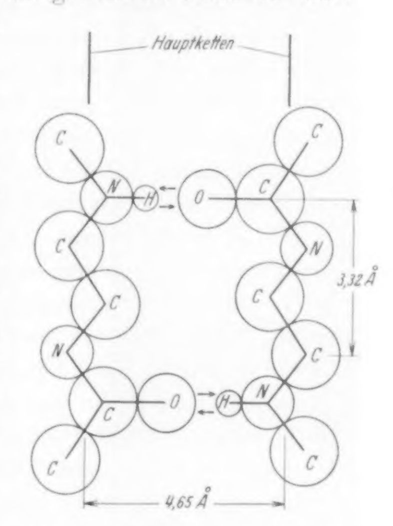


Abb. 9. Anordnung der Peptidketten im β-Keratin; die übrigen Atome bzw. Atomgruppen sind nicht mit eingezeichnet.

Wolle als Beispiel eines hochelastischen Körpers.

ELÖD, NOWOTNY und ZAHN[4]) haben die Folgerungen aus dem Dargelegten für die mechanischen und elastischen Eigenschaften der Wolle ausführlich behandelt. Die Analogie zum Kautschuk ist eine sehr weitgehende. Daraus und auf Grund von vorläufigen Messungen des longitudinalen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben wir den Versuch unternommen, die Wolle in die Reihe der hochelastischen Körper einzugliedern.

[1]) R. BRILL, Naturwiss. **29** (1941) 220. [2]) Er betont die Wichtigkeit dieser Bindung für den gesamten Wollaufbau sowie für das Verhalten in chemischer und mechanischer Hinsicht einschließlich der Überkontraktion. [3]) Vgl. auch den kürzlich von REUMUTH erschienenen Aufsatz (Melliand Textilber. **23** (1942) 1), wo Spindelzellen in tangentialer Anordnung in den Randzonen der Wollfaser gefunden wurden. [4]) ELÖD, NOWOTNY und ZAHN, loc. cit. Anm. 1, S. 276.

Schlußbetrachtung.

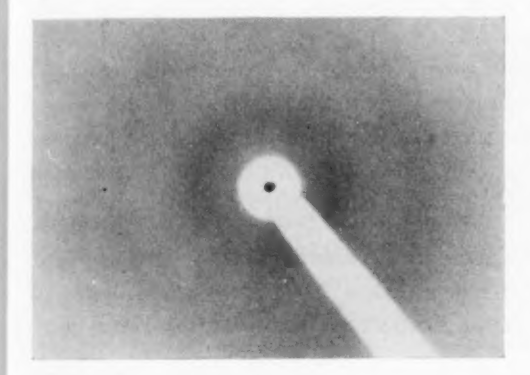
Heute weiß man, daß die Bildung laminarer Bauelemente häufiger vorkommt, als man früher annahm. Die Möglichkeit ist grundsätzlich immer gegeben, wenn keine völlige Rotationssymmetrie in der Hauptkette besteht. So konnten K. H. Meyer und van Wyck[1]) nachweisen, daß bei Cellulose (die allerdings zum überwiegenden Teil kristallisiert ist) ebenfalls natürliche lamellare Ausbildungen vorkommen, dergestalt, daß die Flächenelemente durch die ebenen Glucoseringe gebildet werden. In dieser Richtung sind die Bindungen der Ketten untereinander fester als in der dazu senkrechten. Demnach werden wahrscheinlich die Randpartien natürlicher Faser aus solchen Rostelementen aufgebaut. Es sei hier noch bemerkt, daß die natürliche höhere Orientierung mehr aussagt in bezug auf das Kräftespiel als die höheren Orientierungen, welche durch Deformation erzeugt werden. Solche, durch Pressen beispielsweise erzeugten, künstlichen, höheren Orientierungen kennt man an Naturseide und an Cellulose bereits seit einer Reihe von Jahren durch die Arbeiten von Kratky und Kuryama[2]) und Burgeni und Kratky[3]). Astbury[4]) erhielt, wie erwähnt, auch beim β-Keratin durch Quetschen von Horn bei gleichzeitigem Dämpfen höher orientierte Präparate. Brill[5]) berichtete, daß beim Dehnen von Superpolyamidfasern (Nylon) ebenfalls Bereiche auftreten, welche laminare Bauelemente enthalten.

An Hydratcellulose verfolgten Kratky und Mitarbeiter[6]) den Dehnungsvorgang röntgenographisch. Die Besonderheiten im Fortschreiten der Ausbildung eines Faserdiagramms konnte nur durch die Annahme langgestreckter Blättchen erklärt werden.

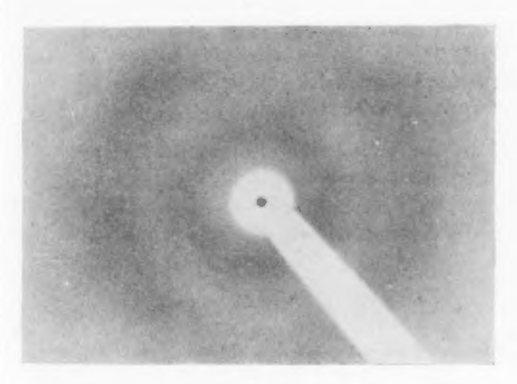
Auch im Falle des Kollagens wird hin und wieder von laminaren Micellen gesprochen. Abb. 10 zeigt die Röntgenogramme einer Hautpartikel, welche wir parallel und senkrecht aufgenommen haben. Hier erkennt man bereits mit freiem Auge den beträchtlichen Unterschied in der Intensitätsverteilung. Der Seitenkettenreflex ist bei paralleler Stellung kräftiger als bei senkrechter. Es ist also auch beim Kollagen

[1]) K. H. Meyer u. A. J. A. van Wyck, loc. cit. Anm. 5, S. 272. [2]) O. Kratky und S. Kuryama, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 363. [3]) A. Burgeni und O. Kratky, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 401. [4]) W. T. Astbury und W. A. Sisson, loc. cit. Anm. 2, S. 265. [5]) R. Brill, Diskussionsbemerkung zum Vortrag O. Kratky, Heidelberg, 13. Juni 1941. [6]) O. Kratky, Kolloid-Z. **96** (1941) 301. P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96** (1941) 301. B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 255.

eine lamellare Struktur vorhanden, die sich bereits im natürlichen Wachstum bemerkbar macht. Analog wie beim Keratin stehen auch hier die Seitenketten senkrecht zu den Rosten, die ihrerseits gleichzeitig die begrenzenden Wände der Hautsubstanz bilden. Ganz analoge Ergebnisse erhielten wir an dem elastischen



a



b

Abb. 10. Röntgenaufnahmen einer verhornten Hautpartikel a) parallel, b) senkrecht zur Blättchenebene aufgenommen. Bei paralleler Stellung des Primärstrahles zur Ebene beobachtet man eine Verstärkung des inneren Ringes (Seitenkettenabstand) sowie eine Zunahme der Anisotropie.



Abb. 11. Modell einer Merino-Wollfaser nach H. Reumuth u. R. Stöhr.

Nackenband des Stieres[1]). Präparate, welche man um 100% gedehnt hatte, zeigen bei Durchstrahlung in paralleler Richtung eine mit bloßem Auge deutlich erkennbare Verstärkung der Seitenketteninterferenz gegenüber senkrechter Durchstrahlung.

Die Laminarstruktur im molekularen und micellaren Größenbereich hat zuweilen eine Reihe von bemerkenswerten Analogien zur Makrostruktur aufzuweisen. Im Falle der Wolle beachte man z. B. den morphologisch-histologischen Befund der ausgeprägten Schuppenbildung. Die Abb. 11 gibt eine schematische Darstellung des Aufbaues von Merinowolle nach Reumuth-Stöhr wieder. Diese Darstellung, die seit früher Zeit aus genauen mikroskopischen Beobachtungen an Wollfasern hergeleitet wurde, erklärt sich nunmehr zwanglos aus der besprochenen Art der Feinstruktur. Auch die langen, flachen Spindelzellen, welche den Hauptbestandteil der Fasermasse ausmachen, beweisen in ihrer Form das laminare Bauprinzip.

Die Strukturuntersuchungen an Faserkeratinen wurden auf Anregung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Egon Elöd begonnen. Ihm sei für die Ermöglichung und stete Förderung der wärmste Dank ausgesprochen.

[1]) Herrn Dr. Schlögel, dem Direktor des Schlachthofes Baden-Baden, danken wir für die Bereitstellung von Versuchsmaterial.

Aus dem Laboratorium für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe, zur Zeit Heidelberg.

Die photochemische Bildung von Dichlor- und Dibromäthan aus Äthylen und Chlor bzw. Äthylen und Brom.

Von

H. Schmitz, H.-J. Schumacher und A. Jäger.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 9. 2. 42.)

A. Die photochemische Reaktion zwischen Äthylen und Chlor wurde zwischen 25° und 40° C untersucht. Sie führt nahezu quantitativ zur Bildung von Dichloräthan. Die Reaktion ist homogen und verläuft nach der Gleichung:

$$+\frac{d[C_2H_4Cl_2]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2][C_2H_4]^{1/2}.$$

Die Quantenausbeute bei 40° C, Chlor- und Äthylendrucken von je 100 mm Quecksilber und einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}7 \cdot 10^9\ h\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ beträgt rund $3 \cdot 10^6$ Moleküle/$h\nu$. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion liegt nur wenig oberhalb von Eins. Die Reaktion ist gegen Verunreinigungen sehr empfindlich. Sauerstoff hemmt stark; eine sensibilisierte Oxydation des Äthylens tritt jedoch nicht auf.

Es wird ein Mechanismus aufgestellt, der dem der photochemischen Phosgenbildung weitgehend ähnelt.

B. Die entsprechende Reaktion mit Brom wurde zwischen 60° und 80° C untersucht. Die Reaktion ist ebenfalls homogen und führt quantitativ zur Bildung von Dibromäthan. Die Reaktion ist stark druckabhängig. Je nach der Höhe des Gesamtdruckes läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die zwei folgenden Grenzgesetze beschreiben:

I. Für kleine Drucke:

$$+\frac{d[C_2H_4Br_2]}{dt} = k_1 J_{\text{abs.}} \cdot P[C_2H_4]\frac{[Br_2]}{[Br_2]+k'};$$

II. Für hohe Drucke:

$$+\frac{d[C_2H_4Br_2]}{dt} = k_{11}\sqrt{\frac{J_{\text{abs.}}}{P}}[C_2H_4]\frac{[Br_2]}{[Br_2]+k'}.$$

Der Druckeinfluß der verschiedenen Gase ist spezifisch, Äthylen wirkt besonders stark, Helium besonders schwach. Die Quantenausbeute beträgt bei 60° C, Äthylen- und Bromdrucken von je 100 mm Hg und einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}1 \cdot 10^{11}\ h\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ etwa $2 \cdot 10^5$ Moleküle/$h\nu$. Der Temperaturkoeffizient ist im untersuchten Druckgebiet schwach negativ.

Auf Grund der verschiedenen Kettenabbrüche in den Druckgebieten I und II verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit im ersten proportional dem Gesamtdruck und im zweiten proportional seiner Wurzel. Sauerstoff hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark, eine sensibilisierte Oxydation tritt nicht auf.

Es wird ein Mechanismus aufgestellt, der eine Deutung der Versuchsergebnisse gestattet.

Im Verlauf systematischer Untersuchungen über das Verhalten von Chlor im Licht gegenüber Kohlenwasserstoffen sollten, nachdem bereits einige substituierte Äthylene[1]) untersucht worden waren, nunmehr die Systeme Äthylen und Chlor und Äthylen und Brom untersucht werden.

A. Die photochemische Bildung von Dichloräthan[2]).

Die Apparatur.

Die Apparatur ähnelte der, die sich bei den Untersuchungen von Reaktionen der gleichen Art bewährt hatte[3]). Als Reaktionsgefäß diente ein solches aus Quarz von 5·0 cm Länge und 5·9 cm Durchmesser mit planen aufgeschmolzenen Stirnwänden, dessen Inhalt einschließlich Zuleitungen 140·5 cm³ betrug.

Da die Ausgangsprodukte bereits bei Zimmertemperatur einen genügend hohen Dampfdruck besitzen, wurden nur das das Reaktionsgefäß abschließende Ventil, das Manometer und die Zuleitungen auf höhere Temperaturen gebracht.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, Hanau, die in end-on-Stellung brannte und mit 2·8 A und 138 Volt belastet war. Da, wie zu erwarten, die Quantenausbeute der Reaktion sehr groß war, wurde vor die Lampe eine enge Lochblende gesetzt. Außerdem war zur weiteren Schwächung des Lichtes vor dieser noch eine Mattglasscheibe angebracht. Durch die Schottfilter BG 19 (2 mm), BG 17 (3 mm), BG 12 (1 mm), GG 3 (2 mm) wurde ein weitgehend ultrarot- und ultraviolettfreies Licht der Wellenlänge 4358 Å ausgesondert. Das Lichtbündel im Reaktionsgefäß war schwach konvergent.

[1]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285, 455. K. Schott und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 107.
[2]) Der experimentelle Teil der in Teil A beschriebenen Arbeit wurde im wesentlichen von A. Jäger durchgeführt.
[3]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem., loc. cit.

Die Intensität des Lichtes wurde mit einer MOLLschen Flächenthermosäule vor dem Thermostaten gemessen. Für die Lichtabsorption und Reflexion an der Glasscheibe des Thermostaten und der Vorderwand des Gefäßes wurden, wie aus Messungen mit stärkerem Licht hervorging, 28% eingesetzt und hieraus die Intensität des in das Reaktionsgefäß eintretenden Lichtes berechnet. Geeicht wurde mit einer Kohlenfadenlampe des Bureau of Standards W. D. C.

Die Versuche wurden zwischen 25° und 40° C ausgeführt. Dieser Temperaturbereich mußte deshalb gewählt werden, weil bei höherer Temperatur die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion zu groß war. Es konnte zwar durch Verstärkung des Lichtes das Verhältnis der Geschwindigkeit der Lichtreaktion zu der der thermischen Reaktion wieder in ein günstigeres Verhältnis gebracht werden, doch verlief die photochemische Reaktion dann zu schnell, um sie noch mit genügender Genauigkeit verfolgen zu können. Die Ablesungen am Manometer wurden stets im Dunkeln vorgenommen. Um die teilweise sehr kurzen Belichtungszeiten genau messen zu können, war in dem Strahlengang ein Kameraverschluß angebracht.

Reinigung der Gase.

Das verwendete Chlor wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt und vom Sauerstoff befreit. Das Äthylen wurde einer Bombe entnommen und mehrfach zwischen −130° C und −140° C destilliert. Der Stickstoff wurde einer von der I. G. Griesheim gelieferten 1-Liter-Bombe (N_2 reinst) entnommen. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch hergestellt und wie üblich gereinigt. Das Difluordichlormethan wurde einer Bombe entnommen und mehrfach im Hochvakuum zwischen −60° und −70° C destilliert.

Die Versuche.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß sofort nach Belichten eine schnelle exotherme Reaktion mit Druckabnahme stattfand. Die Reaktion war gegen Verunreinigungen äußerst empfindlich. Selbst Spuren von Sauerstoff hemmten die Reaktion fast vollständig. So verliefen z. B. jeweils die ersten Versuche nach Abschmelzen der Analysefalle noch nach mehrstündigem Pumpen unvergleichlich viel langsamer als im Normalfalle. Erst durch wiederholtes Spülen mit Chlor konnte die Reaktion wieder in den normalen Gang gebracht werden. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion mit sehr hoher Quanten-

ausbeute verläuft. Wie spätere Versuche zeigten, lag sie in der Größenordnung von 10^6 Molekülen/$h\nu$.

Bei Versuchen mit Chlorüberschuß war die Druckabnahme nach Reaktionsende etwa 2% geringer als die Ausgangsmenge des Äthylens. Diese Differenz kann zum Teil durch das schädliche Volumen der Zuleitungen einschließlich Rückschlagventil — dieses war in die Kapillarleitung vor dem Manometer eingebaut, um letzteres bei einem Bruch der Apparatur vor dem eindringenden Thermostatenöl zu schützen — gedeutet werden. Sie wird aber im wesentlichen durch die bereits in der Füll- und Mischzeit einsetzende Dunkelreaktion bzw. durch eine nicht weiter untersuchte Nebenreaktion bedingt sein. Hierdurch wirken naturgemäß die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, wenn auch nicht in stärkerem Maße, so doch in nur wenig kontrollierter Weise verändert.

Im Vergleich zur Druckabnahme wurde nur sehr wenig Säure gebildet. Da der Nachweis des während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs in Gegenwart von Äthylen nicht jodometrisch durchgeführt werden konnte, wurden jeweils nach Ablauf der Reaktion bei Versuchen mit Chlorüberschuß (das Verhältnis $Cl_2:C_2H_4$ betrug etwa 4:1) Analysen durchgeführt. Nach Reaktionsende, d. h. nach fast völligem Verbrauch des C_2H_4, wurden die Gase durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt, und deren Inhalt auf Halogene und Säure analysiert. Es zeigte sich, daß nur etwa $^1/_2$% Säure, bezogen auf den Gesamtchlorverbrauch, gebildet waren.

Es wird also im wesentlichen nur die Doppelbindung chloriert, das Endprodukt ist demnach das Dichloräthan ($C_2H_4Cl_2$). Die Bildung von Tri- oder Tetrachloräthan bzw. Penta- und Hexachloräthan geht, verglichen hiermit, sehr langsam vonstatten. Die Quantenausbeuten der verschiedenen Substitutionsreaktionen liegen offenbar um einige Größenordnungen unter der der Anlagerungsreaktion.

Man kann demnach für den größten Teil der Reaktion die Substitutionsreaktion vernachlässigen. Zur Berechnung der Konstanten wurden der Halogen- und der Äthylenwert ohne Korrektion benutzt. Der hierdurch bedingte maximale Fehler dürfte, solange man die Berechnung der Konstanten nur auf etwa 80% des Reaktionsablaufes ausdehnt, unterhalb von 10% liegen. Gegen Ende der Reaktion werden sich naturgemäß die durch die Ungenauigkeiten der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer bedingten Fehler stärker und stärker bemerkbar machen.

Die Intensität des Lichtes wurde so gewählt, daß das Verhältnis der Geschwindigkeit der photochemischen zur thermischen Reaktion groß, mindestens 20:1, war. Die Anfangskonzentrationen der Gase konnten nur in geringem Maße, das Chlor etwa im Verhältnis 1:2, das Äthylen im Verhältnis 1:4 variiert werden. Bei der zur Anwendung gelangenden Lichtintensität verlief nämlich die Reaktion bei höheren Chlor- bzw. Äthylendrucken mit zu großer Geschwindigkeit, andererseits konnten die Drucke auch nicht zu stark geschwächt werden, ohne wegen der fast stets vorhandenen Induktionsperiode Gefahr zu laufen, keine genügende Anzahl zuverlässiger Ablesungen mehr machen zu können.

Durch die bereits durch Spuren von Verunreinigungen hervorgerufene Induktionsperiode ist es erklärlich, daß die Konstanten zu Beginn der Reaktion in der Regel zu tief liegen.

In den folgenden Tabellen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in ° C, C_2H_4 den Druck an Äthylen, Cl_2 den von Chlor, N_2 den von Stickstoff und P den Gesamtdruck in mm Hg bei Versuchstemperatur. t ist die Zeit in Minuten, $\Delta p/\Delta t$ die Druckabnahme in mm je Minute und k die von Punkt zu Punkt aus der Gleichung:

$$\frac{d[C_2H_4Cl_2]}{dt} = k[Cl_2][J_{\text{abs.}}]^{1/2}[C_2H_4]^{1/2}$$

berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Bei der Ausrechnung wurden stets die mittleren Werte der Drucke und für $J_{\text{abs.}}$ die dem Chlordruck entsprechenden Prozente des absorbierten Lichtes genommen.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Versuche, bei denen das Licht durch ein Drahtgitter geschwächt wurde ($J' = J_0 \cdot 0{\cdot}32$), gilt, da das Licht mit der Wurzel eingeht, die Beziehung: $k' = k \cdot \sqrt{0{\cdot}32}$.

Der Einfluß der Cl_2-Konzentration.

Um den Einfluß des Chlors festzustellen, wurden Versuche ausgeführt, bei denen sein Anfangsdruck im Verhältnis 1:2 geändert wurde. Aus eingangs erwähnten Gründen konnte dieses Verhältnis nicht in stärkerem Maße variiert werden. Da aber die Versuche mindestens bis zu 80% Umsatz durchgemessen wurden, so steigt das Chlorverhältnis, innerhalb dessen der Zusatz geprüft wurde, auf den Wert 8.

Wie die nachstehenden Versuche zeigen, verläuft die Geschwindigkeit proportional mit der ersten Potenz des Chlordruckes.

Nr. 19. $T = 40°$.

$Cl_2 = 95·8$ mm. $C_2H_4 = 80·7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	176·5	—
4 D[1])	175·1	—
0·5	165·7	8·4
1	156·3	10·5
1·5	147·7	12·4
2	141·7	11·0
3	132·6	10·9
4·2	127·3	10·3
6·2	118·2	10·3
8·2	113·0	9·4

$k_{Mittel} = 10·9 \cdot 10^{-3}$

Nr. 27. $T = 40°$.

$Cl_2 = 52·6$ mm. $C_2H_4 = 78·4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	131·0	—
4 D	129·0	—
0·33	125·5	11·6
0·66	122·5	11·3
1·17	118·3	12·2
2·0	112·3	13·2
2·75	107·8	14·2
3·75	103·3	14·4
5·25	99·8	11·0
7·25	96·8	10·4

$k_{Mittel} = 12·6 \cdot 10^{-3}$

Zur Berechnung von k_{Mittel} wurden nur solche Werte der Konstanten verwandt, die weder durch die Induktionsperiode noch durch den Geschwindigkeitsabfall am Ende der Reaktion beeinflußt waren.

Die hier angegebenen Versuche sind die, bei denen die Konstanten die größten Abweichungen voneinander zeigten. Der Mittelwert der Konstanten aller bei 40° C ausgeführten Versuche ist $k = 11·7 \cdot 10^{-3}$.

Der Einfluß der Lichtintensität.

Um zu prüfen, ob die Geschwindigkeit der Reaktion mit der Wurzel oder proportional der Intensität des absorbierten Lichtes verläuft, wurde ein Drahtgitter in den Strahlengang eingesetzt. Es schwächte das Licht auf den 0·32. Teil ($J' = J_0 \cdot 0·32$). Diese Versuche sind mit J' bezeichnet.

Da bei der Berechnung der Konstanten die Änderung der Lichtintensität nicht berücksichtigt wird, tritt bei den mit J' durchgeführten Versuchen an Stelle von k eine neue Konstante k'. Verläuft die Reaktion proportional $J_{abs.}$, so muß man für k' einen Wert von $k' = k \cdot 0·325 = 3·75 \cdot 10^{-3}$ erwarten, verläuft sie dagegen mit der Wurzel, so muß $k' = k\sqrt{0·32} = 6·6 \cdot 10^{-3}$ sein. Da für $k' = 6·7 \cdot 10^{-3}$ gefunden wurde, folgt, daß $J_{abs.}$ mit der Wurzel in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

[1]) D bedeutet „dunkel“, d. h. Ablauf der Reaktion während der angegebenen Zeit im Dunkeln.

Nr. 62. $T=40°$. J'.
$Cl_2=100{\cdot}2$ mm. $C_2H_4=149{\cdot}6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	249·8	—
4 D	247·8	—
0·5	239·9	4·7
1	231·4	6·0
1·5	223·4	6·7
2	216·9	6·6
3·33	203·3	6·8
4·33	195·3	7·5
5·33	190·3	5·9
6·33	186·0	6·2
8·33	179·4	6·2

$k_{\text{Mittel}} = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$

Nr. 60. $T=40°$. J'.
$Cl_2=100{\cdot}0$ mm. $C_2H_4=152{\cdot}0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	252·0	—
4 D	250·0	—
0·5	243·9	3·6
1	237·1	4·5
2	222·7	6·0
3	210·2	7·3
4	201·6	6·9
5	195·1	6·7
7	185·7	6·7
9	179·3	6·8
11·2	175·7	6·6

$k_{\text{Mittel}} = 6{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$

Bei den Versuchen ist häufig zu Beginn eine Induktionsperiode vorhanden. Sie wird durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen, die noch im Gefäß bzw. den Reaktionsgasen vorhanden waren und erst während der Reaktion verbraucht werden.

Gegen Ende der Reaktion fallen die Konstanten ab.

Der Einfluß der C_2H_4-Konzentration.

Aus den Versuchen, bei denen die Anfangskonzentration des C_2H_4 im Verhältnis 1:4 geändert wurde, geht eindeutig hervor, daß die C_2H_4-Konzentration mit der Wurzel in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

Nr. 59. $T=40°$. J'.
$Cl_2=102{\cdot}2$ mm. $C_2H_4=51{\cdot}2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	153·4	—
4 D	151·8	—
1	140·8	5·9
2	132·8	5·4
3	126·3	5·9
4	121·0	6·1
5	116·7	6·2
6	113·7	5·3
8	109·7	4·5

$k_{\text{Mittel}} = 5{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$

Nr. 61. $T=40°$. J'.
$Cl_2=101{\cdot}7$ mm. $C_2H_4=100{\cdot}5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	202·2	—
4 D	200·9	—
0·5	194·1	4·8
1	187·1	5·7
2	173·7	7·0
3	163·2	7·5
4	155·0	7·9
5	148·8	7·7
6	144·4	6·8
8	138·4	5·9
11	132·5	5·5

$k_{\text{Mittel}} = 7{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$

Nr. 63. $T = 40°$ C. J'. $Cl_2 = 102·5$ mm. $C_2H_4 = 203·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	306·0	—
4 D	304·0	—
0·5	294·7	4·6
1	284·9	5·9
1·5	275·9	6·5
2	268·5	6·5
3	256·5	6·8
4	247·5	7·1
5	241·1	6·6
7	231·1	7·5
10	222·7	7·2
15	216·7	5·4

$k_{\text{Mittel}} = 6·9 \cdot 10^{-3}$

Der Temperaturkoeffizient und die Quantenausbeute der Reaktion.

Die Größe der Quantenausbeute ließ für die Reaktion nur eine geringe Temperaturabhängigkeit erwarten. Um den Temperaturkoeffizienten zahlenmäßig festzulegen, wurde eine Versuchsreihe bei 25° C durchgeführt.

Nr. 49. $T = 25°$. J'.
$Cl_2 = 100·0$ mm. $C_2H_4 = 152·2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	252·0	—
4 D	250·4	—
0·5	243·6	3·9
1	236·8	4·5
2	224·2	5·1
3	212·7	6·2
4	204·0	6·3
6	191·2	6·7
8	183·2	6·5
10	177·7	6·5

$k_{\text{Mittel}} = 6·2 \cdot 10^{-3}$

Nr. 64. $T = 25°$. J'.
$Cl_2 = 101·2$ mm. $C_2H_4 = 102·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	203·2	—
4 D	201·2	—
0·5	195·6	3·9
1	190·2	4·4
2	170·2	5·4
3	169·5	5·9
4	161·5	6·3
5·8	152·3	5·3
7·8	145·1	5·2
9·8	139·9	5·0
11·8	136·7	3·8

$k_{\text{Mittel}} = 5·5 \cdot 10^{-3}$

Aus den für die verschiedenen Versuche erhaltenen Konstanten ergibt sich für k' bei 40° C ein Mittelwert von $6·7 \cdot 10^{-3}$ und bei 25° C ein solcher von $5·9 \cdot 10^{-3}$. Der Temperaturkoeffizient für 10° C Temperaturerhöhung beträgt hiernach $(6·7/5·9)^{2/3} = 1·09$. Entsprechend der nicht sehr hohen Versuchsgenauigkeit ist dem Zahlenwert des Temperaturkoeffizienten kein sehr großer Wert beizumessen. Sicher ist lediglich, daß der Temperaturkoeffizient schwach positiv ist.

Aus den Messungen der Lichtintensität ergab sich, daß die Quantenausbeute bei 40° C, einem Chlor- und Äthylendruck von je 100 mm *Hg* und einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}7 \cdot 10^9\, h\nu/\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{sec}$ rund $3 \cdot 10^6$ Moleküle/$h\nu$ beträgt.

Versuche mit Fremdgaszusatz.

Um den Einfluß des Gesamtdruckes zu prüfen, wurden Versuche mit Zusatz von Stickstoff und Difluordichlormethan durchgeführt.

Zunächst wurde Stickstoff zugesetzt, der einer Bombe entnommen und, um ihn vom Sauerstoff zu befreien, bei 400° C über ein Kupferdrahtnetz geleitet wurde. Die Reaktion wurde durch ihn jedoch nahezu völlig unterdrückt. Erst nach Ablauf von Stunden ließ sich eine geringe Druckänderung feststellen. Es war anzunehmen, daß diese Hemmung durch Spuren von Sauerstoff, die noch in dem Stickstoff enthalten waren, hervorgerufen wurde. Es wurde daraufhin von der I. G. Griesheim gelieferter Stickstoff „rein" (Gehalt an O_2 etwa $^1/_{1000}$ mm) zugesetzt. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde jedoch auch in diesem Falle noch gehemmt, und zwar wurde sie auf etwa den 10. Teil herabgedrückt. Es lag nahe, anzunehmen, daß auch hier der geringe Sauerstoffpartialdruck für die Reaktionshemmung verantwortlich zu machen ist. Aus diesem Grunde wurde nunmehr Dichlordifluormethan, CCl_2F_2, als Zusatzgas gewählt. Dieses Gas läßt sich verhältnismäßig bequem durch Destillieren im Hochvakuum zwischen −60° und −70° C von den letzten Sauerstoffspuren befreien. Falls ein Druckeinfluß vorhanden ist, so sollte dieses Gas, infolge seines großen Moleküldurchmessers, eine relativ starke Geschwindigkeitsänderung hervorrufen.

Wie Versuch 66 zeigt, ist beim Arbeiten mit völlig sauerstofffreien Gasen kein Druckeinfluß vorhanden.

Nr. 66. $T = 40°$ C. J'. $Cl_2 = 103{\cdot}0$ mm. $C_2H_4 = 100{\cdot}4$ mm. $CCl_2F_2 = 310{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	513·4	—
4 D	511·8	—
0·5	505·2	4·6
1	498·3	5·5
2	488·3	4·8
3	477·8	6·6
4	469·8	6·6
5	463·4	6·7

$k_{\mathrm{Mittel}} = 6{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$

Der Einfluß des Sauerstoffs.

Nach den bisherigen Erfahrungen war zwar schon damit zu rechnen, daß Sauerstoff einen stark hemmenden Einfluß ausübt. Dies sollte jedoch durch Versuche mit Sauerstoffzusatz exakt nachgewiesen werden. Ferner sollte festgestellt werden, ob nach Zusatz größerer Sauerstoffmengen eine sensibilisierte Oxydation eintritt.

Es wurden folgende Ergebnisse gefunden: Bereits Zusatz von 1 mm Sauerstoff hemmt die Reaktion äußerst stark. Nach einstündigem Belichten liegt unter diesen Bedingungen der durch die Chlorierung bedingte Umsatz in der Größenordnung von 1 mm. Werden größere Mengen von Sauerstoff zugegeben, etwa einige 100 mm, so ist auch nach stundenlangem Belichten keinerlei Reaktion festzustellen. Es tritt demnach keine sensibilisierte Oxydation ein, die als Kettenreaktion erfolgt.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die photochemische Bildung von Dichlorathan aus Äthylen und Chlor verläuft in homogener Reaktion über eine Kette von großer Länge. Die Quantenausbeute beträgt bei 40° C, Chlor- und Äthylendrucken von 100 mm Quecksilber und einer absorbierten Lichtmenge von $3 \cdot 7 \cdot 10^9\ h\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ rund $3 \cdot 10^6$ Moleküle/$h\nu$.

2. Die Geschwindigkeit verläuft, zumindesten solange man die Drucke nicht unter 100 mm senkt, unabhängig vom Totaldruck nach der Gleichung: $\frac{d[C_2H_4Cl_2]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2][C_2H_4]^{1/2}$.

3. Der Temperaturkoeffizient ist klein, er beträgt je 10° Temperaturerhöhung etwa 1·1.

4. Die Reaktion ist, wie viele andere Reaktionen mit ähnlich großer Kettenlänge, z. B. die photochemische Bromierung des Acetylens und die photochemische Bildung des Chlorwasserstoffes, gegen Verunreinigungen außerordentlich empfindlich.

5. Sauerstoff hemmt die Reaktion äußerst stark. Eine sensibilisierte Oxydation des Äthylens tritt jedoch nicht ein.

Es handelt sich nun darum, den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Das Reaktionsschema muß naturgemäß zu obiger Geschwindigkeitsgleichung führen. Diese ist, wie man sofort sieht, der die photochemische Phosgenbildung darstellenden Gleichung völlig analog gebaut. Man wird dementsprechend, zumal es sich um eine dieser

nah verwandte Reaktion handelt, einen entsprechenden Reaktionsmechanismus[1]), d. h. ein thermisches Gleichgewicht der Art $C_2H_4 + Cl \rightleftarrows C_2H_4Cl$ annehmen müssen. Die Grundreaktionen derartiger Reaktionen sind ja schon seit längerem bekannt[2]). Das Reaktionsschema lautet demnach:

$$(1)\quad Cl_2 + h\nu = Cl + Cl.$$

$$(2), (3)\quad Cl + C_2H_4 \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C_2H_4Cl \quad \text{therm. Gleichgewicht.}$$

$$(4)\quad C_2H_4Cl + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + Cl.$$

$$(5)\quad C_2H_4Cl + Cl = C_2H_4 + Cl_2.$$

Hieraus erhält man für die Bildung der Geschwindigkeit von Dichloräthan die Gleichung:

$$\frac{d[C_2H_4Cl_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{C_2H_4Cl}^{1/2}} [J_{\text{abs.}}]^{1/2} [Cl_2][C_2H_4]^{1/2},$$

die, wenn man $\frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{C_2H_4Cl}^{1/2}} = k$ setzt, mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

Der Abfall der Konstanten gegen Ende der Reaktion dürfte einmal durch die bereits erwähnten Fehler in der Konzentration der Reaktionsteilnehmer, vor allem aber dadurch bedingt sein, daß mit absinkender Konzentration des C_2H_4Cl der zusätzliche Kettenabbruch durch Diffusion der Cl-Atome an der Wand mehr und mehr in Erscheinung tritt.

Die Hemmung der Reaktion durch Verunreinigungen wird dadurch erfolgen, daß Cl-Atome oder C_2H_4Cl-Radikale weggefangen werden. Die Sauerstoffhemmung erfolgt, wie in analogen Fällen, durch schnelle Reaktion der C_2H_4Cl-Radikale mit Sauerstoff. Eine sensibilisierte Oxydation weiterer Äthylenmoleküle unterbleibt, da offenbar das so gebildete Produkt nicht unter Bildung eines Kettenträgers (ClO) zu zerfallen vermag.

Es wäre nun von Interesse, möglichst genaue Angaben über die Größe der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen machen zu können. Fest liegt zunächst nur, daß infolge des schwach positiven Temperaturkoeffizienten dem Ausdruck

$$q_4 - (\tfrac{1}{2} q_5 + \tfrac{1}{2} Q_{C_2H_4Cl})$$

ein, wenn auch kleiner, positiver Wert zukommt. Aus der Tatsache,

[1]) M. Bodenstein, W. Brenschede und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 121. [2]) H.-J. Schumacher, Angew. Chem. **49** (1936) 613; **53** (1940) 501.

daß das thermische Gleichgewicht $C_2H_4 + Cl \rightleftarrows C_2H_4Cl$ eingestellt sein soll, ist ferner zu folgern, daß die Reaktion (4), die ja mit der Reaktion (3) $C_2H_4Cl \rightarrow C_2H_4 + Cl$ konkurriert, gegenüber dieser so langsam erfolgt, daß das Gleichgewicht nicht merklich gestört wird[1]).

Sicher ist, daß Reaktion (5) nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie benötigt, etwa 1 bis 2 kcal. Da offenbar selbst Spuren von Sauerstoff die Konzentration des C_2H_4Cl außerordentlich stark herabsetzen, muß Sauerstoff sehr viel schneller mit diesem Radikal reagieren als Chlor. Das Geschwindigkeitsverhältnis beider Reaktionen läßt sich zwar nur in sehr grober Weise abschätzen, dürfte aber sicher 10^5 oder mehr betragen. Dies würde besagen, daß, bei Annahme gleicher sterischer Faktoren und eines trägheitslosen Ablaufes der Reaktion mit Sauerstoff, der Reaktion (4) eine Aktivierungsenergie von etwa 8 kcal zukommt.

Ein solcher Wert stellt naturgemäß entsprechend der Tatsache, daß insbesondere die sterischen Faktoren der beiden in Frage stehenden Reaktionen sehr verschieden sein können — der der Reaktion mit Sauerstoff dürfte der kleinere sein —, nur eine rohe Schätzung dar. Ein Wert von 7 ± 3 kcal stimmt jedoch mit dem analoger Reaktionen überein[2]). Die Bildungswärme des C_2H_4Cl aus C_2H_4 und Cl läßt sich aus den gleichen Gründen nur der Größenordnung nach angeben. Sie dürfte entsprechend der Gleichung $Q = 2\,q_4 - q_5 - 2\,q$ etwa 10 ± 5 kcal betragen. Für die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen lassen sich folgende Werte angeben: $q_2 \sim 0$ kcal (geschätzt); $q_3 \sim 8 \pm 5$ kcal; $q_4 \sim 7 \pm 3$ kcal; $q_5 \sim 1 \div 2$ kcal (geschätzt).

B. Die Bromierung von Äthylen im Licht der Wellenlänge 546 mμ.

Die Apparatur.

Es wurde die gleiche Apparatur, wie sie in Teil A beschrieben ist, benutzt. Wegen des sehr hohen Absorptionskoeffizienten des Broms für Licht der Wellenlänge 436 mμ wurde jedoch mit der Quecksilberlinie 546 mμ belichtet. Auf diese Weise wurde vermieden, daß selbst bei Anwesenheit nur weniger Millimeter Brom nahezu alles Licht innerhalb eines schmalen Raumgebietes absorbiert wurde.

[1]) Es sind hier ähnliche Überlegungen anzustellen wie beim Phosgen. M. Bodenstein, W. Brenschede und H.-J. Schumacher, loc. cit. [2]) H.-J. Schumacher, Angew. Chem. **53** (1940) 501.

Zur Ausblendung der Linie 546 mμ wurde an Stelle der in A angegebenen Lichtfilter ein Zeiß-Monochromatfilter B in den Strahlengang eingefügt. Die Intensität J_0 des in das Reaktionsgefäß einfallenden Lichtes betrug $1{\cdot}75 \cdot 10^{14}$ $h\nu$/sec.

Reinigung der Gase.

Äthylen, das als Zusatzgas verwendete Difluordichlormethan (Frigen) und Sauerstoff wurden, wie bereits bei A beschrieben, gereinigt.

Das Brom wurde als Brom p. A. von Merck bezogen und zwecks weiterer Reinigung mit gepulvertem KBr geschüttelt und nach Überleiten über Phosphorpentoxyd mehrmals zwischen -10° und -80° C fraktioniert.

Das Helium war Bombenhelium der I. G. Griesheim. Es enthielt als nahezu einzige Verunreinigung etwa 5% Stickstoff. Durch Überleiten über mit flüssiger Luft gekühlte Aktivkohle wurde es von allen Fremdgasen befreit.

Alle verwendeten Gase waren völlig sauerstofffrei.

Die Versuche.

Vorversuche ergaben, daß das Temperaturgebiet zwischen 60° und 80° C zur Untersuchung der Reaktion besonders geeignet war.

Da der Dampfdruck des $C_2H_4Br_2$ bei 60° nur 65 mm beträgt, war es nicht zweckmäßig, bei tieferen Temperaturen zu arbeiten. Bei höheren Temperaturen machte sich dagegen die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion zwischen Äthylen und Brom unangenehm bemerkbar, während sie im angegebenen Temperaturgebiet nur gering war. Sie betrug, solange mit Bromdrucken unter 50 mm und Äthylendrucken unter 100 mm Hg gearbeitet wurde, weniger als 1 mm/min und nahm mit sinkender Konzentration der Reaktionsteilnehmer schnell ab. Sie konnte daher unter den angegebenen Bedingungen gegenüber der sehr viel größeren Geschwindigkeit der Lichtreaktion vernachlässigt werden.

Bei den Vorversuchen zeigte sich ferner, daß die Reaktion eine ähnlich hohe Quantenausbeute, wie die zwischen Äthylen und Chlor besaß und daß sie ebenso wie diese, gegen Spuren von Sauerstoff äußerst empfindlich war. Die Versuche waren jedoch gut reproduzierbar und zeigten im allgemeinen keine Induktionsperiode.

Die Druckabnahmen entsprachen sowohl bei Überschuß von Äthylen als auch von Brom nahezu quantitativ einer nach der Bruttogleichung

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$$

ablaufenden Reaktion. Substitutionsreaktionen finden demnach in nennenswertem Ausmaße nicht statt, d. h. ihre Geschwindigkeiten liegen um mehrere Größenordnungen unter der der Additionsreaktion.

Die Bezeichnungen in den Versuchstabellen entsprechen denen in Teil A angegebenen. In den Versuchen mit J' wurde das Licht mittels eines Drahtgitters auf den 0·32. Teil geschwächt ($J' = J_0 \cdot 0{\cdot}32$).

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden von Punkt zu Punkt berechnet. Es wurden hierbei für die Konzentration der Reaktionsteilnehmer die mittleren Drucke in mm Hg bei Versuchstemperatur und für $J_{\text{abs.}}$ die den mittleren Bromdrucken entsprechende Lichtabsorption in Prozenten eingesetzt.

Der Einfluß des Gesamtdruckes[1]).

Vorversuche hatten bereits gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maße vom Gesamtdruck abhängig war. Um den Einfluß der übrigen Reaktionsteilnehmer exakt festlegen zu können, erschien es demnach zweckmäßig, zunächst den Druckeinfluß quantitativ zu erfassen. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Versuchen mit Difluordichlormethan und Helium als Zusatzgasen durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden zu je 20 mm Äthylen und Brom steigende Mengen der Zusatzgase zugegeben.

In Abb. 1 sind die extrapolierten Anfangsgeschwindigkeiten, also die den Ausgangswerten von C_2H_4 und Br_2 entsprechenden Werte, in Abhängigkeit vom Gesamtdruck aufgetragen. Die den Frigenversuchen entsprechende Kurve I zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von Frigen zunächst proportional und dann langsamer mit dem Gesamtdruck ansteigt, um bei etwa 200 mm ein Maximum zu durchlaufen und bei noch höheren Drucken wieder abzusinken.

[1]) Der durch den Gesamtdruck bedingte Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit soll, da er ja nicht durch chemische Reaktion der betreffenden Gase bedingt ist, im folgenden immer dann, wenn Mehrdeutigkeiten auftreten können, als „physikalischer" Einfluß bezeichnet werden. Äthylen und Brom können z. B. „chemisch", nämlich durch chemische Reaktion, bei der sie verbraucht werden, und auch „physikalisch" wirken.

Bei Zusatz von Helium (Kurve II) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst ebenfalls stark mit dem Druck an, um mit wachsendem Druck immer geringer zu werden, doch ist bis zu den höchsten Versuchsdrucken von 700 mm *Hg* noch kein Maximalwert erreicht.

Ein Versuch mit je 20 mm Brom und Äthylen und einem Zusatz von 40 mm Reaktionsprodukt (im Reaktionsgefäß hergestellt) ergab dieselbe Geschwindigkeit wie ein gleicher Versuch mit Zusatz von 40 mm Frigen. Hieraus folgt, daß sich dieses und das Reaktions-

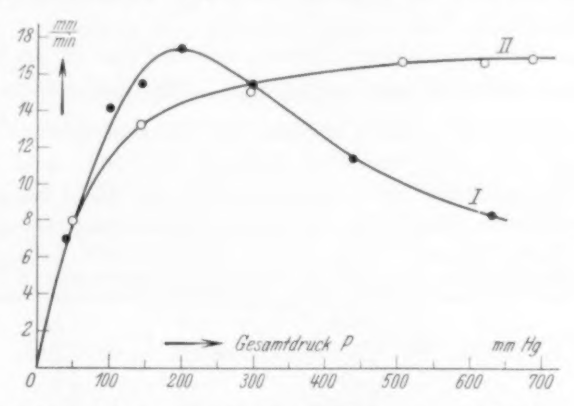


Abb. 1. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion: $C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$. Die Versuche wurden mit je 20 mm C_2H_4 und Br_2 und steigendem Zusatz von CF_2Cl_2 (●), Kurve I, bzw. *He* (○), Kurve II, durchgeführt. Lichtintensität J'.

produkt, Äthylenbromid, hinsichtlich des Druckeinflusses gleich verhalten.

Wie spätere Versuche (siehe S. 297) zeigen, entspricht der Druckeinfluß des Broms ebenfalls etwa dem des Frigens, während der des Äthylens (siehe S. 299) erheblich größer ist.

Der Einfluß der Lichtintensität.

Versuche, bei denen die Intensität des eingestrahlten Lichtes auf das 0·32fache geschwächt wurde, zeigten, daß sich der Einfluß der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Gesamtdruck ändert.

Mit sinkendem Druck nähert sich die J-Potenz mehr und mehr dem Wert 1, während der Grenzwert für hohe Drucke offenbar 0·5 ist.

Wie die Versuche 35 und 36 zeigen, liegt die J-Potenz bei einem Gesamtdruck von etwa 20 mm bei 0·95, während sie bei einem solchen von 630 mm (Versuche 29 und 30) bei etwa 0·6 liegt.

Nr. 35. $T=60°$. $J'=J_0\cdot 0{\cdot}32$. $Br_2=9{\cdot}6$ mm. $C_2H_4=9{\cdot}6$ mm. $P=19{\cdot}2$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
4	0·8	0·20
10	1·7	0·15
20	2·9	0·12

Nr. 36. $T=60°$. J_0. $Br_2=9{\cdot}7$ mm. $C_2H_4=9{\cdot}8$ mm. $P=19{\cdot}5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
1·66	0·8	0·48
3·99	1·8	0·43
7·24	3·1	0·40

In Versuch 35 wird ein Umsatz von 2·9 mm in 20 Minuten, in Versuch 36 wird der gleiche Umsatz in 6·75 Minuten erzielt. Mit diesen Zahlen berechnet sich die J-Potenz aus der Beziehung $\frac{20\cdot 0{\cdot}32^x}{6{\cdot}75}=1$ zu $x=0{\cdot}95$.

Nr. 30. $T=60°$. $J'=J_0\cdot 0{\cdot}32$. $Br_2=20{\cdot}2$ mm. $C_2H_4=20{\cdot}6$ mm. $CF_2Cl_2=590{\cdot}5$ mm. $P=631{\cdot}3$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0·58	2·4	4·10
1·48	4·7	2·56
2·73	7·4	2·16

Nr. 29. $T=60°$. J_0. $Br_2=20{\cdot}3$ mm. $C_2H_4=20{\cdot}7$ mm. $CF_2Cl_2=587{\cdot}2$ mm. $P=628{\cdot}2$ mm.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0·33	2·5	7·50
0·83	5·3	5·60
1·49	8·2	4·40

In Versuch 30 wird ein Umsatz von 4·7 mm in 1·48 Minuten erzielt, während in Versuch 29 für den gleichen Umsatz 0·73 Minuten benötigt werden. Für die J-Potenz x berechnet sich aus der Gleichung $\frac{1{\cdot}48\cdot 0{\cdot}32^x}{0{\cdot}73}=1$ ein Wert von $x=0{\cdot}62$.

Der Einfluß des Broms.

Um den Einfluß des Broms festlegen zu können, wurden einige Versuchsreihen bei konstantem Gesamtdruck und dem gleichen Äthylendruck aber verschiedenen Bromdrucken durchgeführt. Der Gesamtdruck wurde durch wechselnde Zugabe von Frigen konstant gehalten. Er mußte so hoch, rund 300 mm *Hg*, gewählt werden, daß sich die J-Potenz nur noch in geringem Maße mit ihm änderte.

In den Versuchen 37, 41 und 42 wurde die Bromkonzentration bei einem konstanten Äthylendruck von 20 mm und einem Gesamtdruck von 300 mm von 20 auf 50 und 75 mm gesteigert. Die J-Potenz beträgt bei einem Gesamtdruck von 300 mm 0·65.

Da sich besonders bei dem Versuch mit 75 mm Brom (Nr. 41) die Dunkelreaktion störend bemerkbar machte, mußte, um die wahre Geschwindigkeit der Lichtreaktion zu ermitteln, auch ihre Geschwindigkeit gemessen und berücksichtigt werden. Um dies durchführen zu können, war einmal nach jeder Belichtung die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion zu ermitteln und ferner mit Hilfe einer zweiten Stoppuhr die Zeit vom Beginn der Belichtung bis zum Zeitpunkt der Druckablesung am Manometer festzustellen. Mit Hilfe dieser Daten konnten dann die wahre Geschwindigkeit der Lichtreaktion und somit auch die für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten notwendigen mittleren Brom- und Äthylendrucke ermittelt werden.

In den zu diesen Versuchen gehörenden Tabellen sind die verschiedenen Zeitangaben mit den entsprechenden Indices, $D=$ (Dunkel), $L=$ (Licht) und Abl. = (Ablesung) versehen. Da, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit dem Äthylendruck verläuft, wurde in den Tabellen außerdem noch der Ausdruck

$$x = \frac{\Delta p / \Delta t \cdot 10^2}{[C_2H_4] \cdot J_{\text{abs.}}^{0 \cdot 65}}$$

angegeben. Aus den x-Werten läßt sich der Bromeinfluß direkt ersehen.

Nr. 37. $T = 60°$. J'.

$Br_2 = 19{\cdot}6$ mm. $C_2H_4 = 21{\cdot}1$ mm. $CF_2Cl_2 = 259{\cdot}4$ mm. $P = 300{\cdot}1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$	x
0·50	3·4	6·80	20·6	4·4
1·33	6·9	4·20	20·9	
2·50	10·2	2·83	26·2	

Nr. 42. $T = 60°$. J'.

$Br_2 = 50{\cdot}2$ mm. $C_2H_4 = 19{\cdot}7$ mm. $CF_2Cl_2 = 230{\cdot}3$ mm. $P = 300{\cdot}2$ mm.

Δt_D	Δt_L	$\Delta t_{\text{Abl.}}$	$\Sigma \Delta t_L$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_D$	$\Delta p \Delta t_L$	$k_{II} \cdot 10^2$	x
1				0·2	0·2			
	0·25	0·5	0·25	5·0		18·8	20·0	8·5
1				5·1	0·1			
	0·33	1·0	0·58	9·5		13·2	21·6	
	0·42		1·0	13·0		8·4	22·8	
	0·50		1·5	15·5		5·0	23·3	
	0·67		2·17	17·3		2·7	21·8	
			∞	19·3				

Nr. 41. $T = 60°$. J'.

$Br_2 = 76·5$ mm. $C_2H_4 = 20·0$ mm. $CF_2Cl_2 = 205·9$ mm. $P = 302·4$ mm.

Δt_D	Δt_L	$\Delta t_{Abl.}$	$\Sigma \Delta t_L$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t_D$	$\Delta p/\Delta t_L$	$k_{II} \cdot 10^2$	x
1				0·9	0·9			
	0·17	0·5	0·17	5·8		27·6	20·4	10·8
1				6·3	0·5			
	0·25	0·5	0·42	11·2		18·8	21·9	
1				11·5	0·3			
	0·33	0·5	0·75	15·3		11·1	23·3	
1				15·4	0·1			
	0·5	1·0	1·25	17·5		4·2	17·8	
			∞	19·6				

Die Versuche zeigen, daß bei einer Steigerung des Bromdruckes im Verhältnis 1:2·65:4·1 (die mittleren Bromdrucke während der ersten Ablesungszeit sind 17·9, 47·6 und 73·2 mm) die Reaktionsgeschwindigkeiten, bezogen auf die gleiche absorbierte Lichtmenge, im Verhältnis 4·4:8·5:10·8, das ist 1:1·93:2·45 ansteigen. Hieraus ist zu ersehen, daß der Bromeinfluß mit steigendem Bromdruck geringer wird. Er läßt sich durch einen Ausdruck der Form $\frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'}$ darstellen.

Aus der Einfachheit des Ausdruckes folgt, daß der „physikalische" Einfluß des Broms nicht wesentlich von dem des Frigens abweicht. Im anderen Falle müßte nämlich der den Gesamteinfluß des Broms darstellende Ausdruck komplizierter gebaut sein.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{II} wurden nach der auf Grund der experimentellen Ergebnisse aufgestellten Gleichung

$$\Delta p/\Delta t = k_{II} \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'} [C_2H_4] \cdot J_{abs.}^{0·65}$$

berechnet.

Wie ersichtlich, ist in dieser Gleichung der Einfluß des Gesamtdruckes nicht gesondert berücksichtigt worden. Dieser ist vielmehr in k_{II} mit enthalten. k_{II} gilt also nur für einen bestimmten Gesamtdruck. Die Konstanz der k_{II}-Werte wird dadurch ermöglicht, daß alle Versuche, bei denen sie berechnet wurden, bei dem gleichen Gesamtdruck von 300 mm Hg durchgeführt wurden.

Aus allen bei 60° C durchgeführten Versuchen wurde für k' ein Mittelwert von 65 erhalten.

Der Einfluß des Äthylens.

Es wurden zunächst Versuche bei einem durch Frigenzusatz konstant gehaltenen Gesamtdruck von 300 mm mit gleichem Bromdruck von 20 mm, aber variablen Äthylendrucken, nämlich solchen von 20, 40 und 80 mm durchgeführt (Nr. 26, 43 und 44).

Nr. 26. $T = 60°$. J'.
$Br_2 = 20·3$ mm. $C_2H_4 = 20·5$ mm.
$CF_2Cl_2 = 259·3$ mm. $P = 300·1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$
0·50	3·3	6·60	19·8
1·33	6·9	4·31	20·6
2·50	9·9	2·57	21·9

Nr. 43. $T = 60°$. J'.
$Br_2 = 20·7$ mm. $C_2H_4 = 42·7$ mm.
$CF_2Cl_2 = 237·1$ mm. $P = 300·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$
1·0 (D)	0·1	—	—
0·25	3·3	12·8	17·5
0·67	7·1	9·1	17·8
1·25	10·4	5·65	19·1
2·08	13·5	3·72	21·2
3·33	15·7	1·75	18·3
∞	20·2		

Nr. 44. $T = 60°$. J'.
$Br_2 = 20·7$ mm. $C_2H_4 = 80·8$ mm. $CF_2Cl_2 = 198·2$ mm. $P = 299·7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$
1 (D)	0·1	—	—
0·13	2·9	22·4	15·2
0·34	6·4	16·8	14·9
0·63	9·8	11·6	15·2
1·05	12·8	7·2	15·1
∞	20·3		

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß die nach dem obigen Geschwindigkeitsgesetz berechneten Werte für k_{II} im Gegensatz zu den k_{II}-Werten bei den Versuchen der Bromreihe, die bekanntlich mit dem gleichen Äthylenanfangsdruck von 20 mm durchgeführt wurden, nicht konstant waren, sondern mit steigendem Äthylendruck abfielen.

Da nun die Konstanz der k_{II}-Werte bei den Bromversuchen 37, 41 und 42 die Richtigkeit des obigen Geschwindigkeitsgesetzes, also Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Äthylendruck, beweist, glaubten wir, den Abfall der Konstanten in den Versuchen 26, 43 und 44 dadurch erklären zu müssen, daß das Äthylen einen beträchtlich stärkeren „physikalischen" Druckeinfluß als das zugesetzte Frigen ausübt.

Wenn diese Vorstellung richtig ist, so muß der relativ stärkere Einfluß des Äthylens mit wachsendem Überschuß an Frigen in geringerem Maße in Erscheinung treten. Dies wird ohne weiteres ver-

ständlich, wenn man bedenkt, daß im Gebiet, in dem die Wurzel aus der Lichtintensität maßgebend ist, die Wurzel des Gesamtdruckes im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung steht und der Gesamtdruck sich seinerseits aus den mit einem Wirkungskoeffizienten versehenen Partialdrucken aller Gase zusammensetzt.

$$P = \gamma_1 p_{Br_2} + \gamma_2 p_{C_2H_4} + \gamma_3 p_{C_2H_4Br_2} + \gamma_4 p_{CCl_2F_2}.$$

Nach den früheren Ausführungen ist $\gamma_1 \approx \gamma_3 \approx \gamma_4$ und $\gamma_2 > \gamma_4$.

Nr. 45. $T = 60°$. J'.
$Br_2 = 20·4$ mm. $C_2H_4 = 20·9$ mm.
$CF_2Cl_2 = 587·7$ mm. $P = 629·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$
1 (D)	0·1	—	—
0·67	2·3	3·3	10·4
1·67	4·7	2·4	10·2
3·17	7·8	2·0	12·9
4·67	9·8	1·33	13·4
7·17	11·8	0·76	12·4

Nr. 46. $T = 60°$. J'.
$Br_2 = 20·8$ mm. $C_2H_4 = 40·6$ mm.
$CF_2Cl_2 = 568·9$ mm. $P = 630·3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$
1 (D)	0·1	—	—
0·33	2·2	6·3	9·8
0·83	4·5	4·6	8·8
1·58	7·6	4·1	10·7
2·36	10·0	3·1	11·5
3·58	12·9	2·4	11·7
5·16	14·9	1·26	11·3

Nr. 47. $T = 60°$. J'.
$Br_2 = 20·6$ mm. $C_2H_4 = 80·5$ mm. $CF_2Cl_2 = 530·4$ mm. $P = 631·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$
2 (D)	0·2	—	—
0·20	2·6	12·0	9·5
0·47	5·4	10·5	10·5
0·89	8·6	7·7	10·5
1·39	11·7	6·2	12·6
∞	20·2	—	—

Wie aus den Versuchen 45, 46 und 47 hervorgeht, deren Konstanten k_{II} nahezu übereinstimmen, erwies sich unsere Deutung als richtig. Die angegebenen Versuche waren mit den gleichen Mengen Äthylen und Brom, wie die Versuche 26, 43 und 44, jedoch an Stelle des Gesamtdruckes von 300 mit einem solchen von 630 mm *Hg* durchgeführt worden (J-Potenz bei 600 mm etwa 0·6).

Aus den Versuchen bei 300 mm Gesamtdruck läßt sich errechnen, daß der „physikalische" Druckeinfluß des Äthylens etwa fünfmal stärker ist als der des Frigens. Mit diesem Wert für $\gamma_{C_2H_4}$ sollte man erwarten, daß die k_{II}-Werte der Versuche 45 und 47 um etwa 15% voneinander abweichen, also innerhalb der Versuchsfehler miteinander übereinstimmen, wie es ja auch tatsächlich der Fall ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und die Quantenausbeute.

Auf Grund der Messungen der Lichtintensität und der Lichtabsorption ließ sich die Quantenausbeute ohne weiteres berechnen. Sie beträgt bei 60° C, Brom- und Äthylendrucken von je 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}1 \cdot 10^{11}\, h\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ etwa $2 \cdot 10^5$ Moleküle/$h\nu$.

Zur Messung des Temperaturkoeffizienten der Konstanten k_{II} und k' wurden Versuche mit konstantem Äthylendruck von etwa 20 mm, einem Gesamtdruck von etwa 300 mm und Bromdrucken von 20, 50 und 80 mm bei 80° C ausgeführt (Versuche 48, 49 und 51.) Die J-Potenz bei einem Gesamtdruck von 300 mm ergab sich ebenso wie bei 60° zu 0·65.

Nr. 48. $T = 80°$. J'.

$Br_2 = 20{\cdot}5$ mm. $C_2H_4 = 20{\cdot}9$ mm. $CF_2Cl_2 = 259{\cdot}9$ mm. $P = 301{\cdot}3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$	x
0·5	2·3	4·6	19·6	2·9
1·33	5·4	3·7	22·6	
2·58	8·2	2·24	21·9	
4·25	10·7	1·5	25·3	
10·25	14·2	0·6	22·1	

Nr. 49. $T = 80°$. J'.

$Br_2 = 50{\cdot}6$ mm. $C_2H_4 = 21{\cdot}5$ mm. $CF_2Cl_2 = 229{\cdot}5$ mm. $P = 301{\cdot}6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$	x
1 (D)	0·2	—	—	—
0·25	4·1	15·2	20·3	6·2
0·58	8·1	12·0	21·9	
1·0	12·0	9·4	26·0	
1·5	14·7	5·4	23·5	
2·17	17·1	3·6	24·5	
3·17	19·1	2·0	24·5	
∞	21·2			

Nr. 51. $T = 80°$. J'.

$Br_2 = 79{\cdot}4$ mm. $C_2H_4 = 19{\cdot}7$ mm. $CF_2Cl_2 = 202{\cdot}1$ mm. $P = 301{\cdot}2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$	x
1 (D)	0·2	—	—	
0·17	4·2	23·4	21·1	8·7
0·42	8·4	16·4	20·4	
0·75	12·4	12·0	22·8	
1·25	16·0	7·2	24·6	
∞	19·4	—		

Zur Charakterisierung des Bromeinflusses ist in der letzten Spalte der Versuche 48, 49 und 51 wieder der Ausdruck $x = \frac{\Delta p / \Delta t \cdot 10^2}{[C_2H_4] \cdot J_{abs.}^{0 \cdot 65}}$ angegeben. Es ergibt sich hieraus, daß bei einer Steigerung des Bromdruckes von 19·3 auf 48·5 und 77·3 mm (Verhältnis 1:2·5:4·0) die Geschwindigkeit im Verhältnis 2·9:6·2:8·7 bzw. 1:2·14:3·0 anwächst.

Aus allen bei 80° durchgeführten Versuchen ergab sich für k' ein Mittelwert von 110, während der für k_{II} (300 mm Gesamtdruck) $22 \cdot 6 \cdot 10^{-2}$ beträgt.

Die entsprechenden Werte bei 60° C sind $k' = 65$ und $k_{II} = 21 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$.

Der Einfluß der Temperatur auf die Gesamtgeschwindigkeit ist nur sehr gering. Da sowohl k_{II} wie auch k_I mit steigender Temperatur anwachsen, k_{II} aber im Zähler und k_I im Nenner der Gleichung stehen, so kompensieren sich beide zum großen Teil. Unter den angegebenen Druck- und Konzentrationsverhältnissen ist der Temperaturkoeffizient der Gesamtreaktion schwach negativ. Bei sehr hohem Bromdruck sollte er schwach positiv werden.

Der Einfluß des Sauerstoffs.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist die Reaktion gegen Sauerstoff sehr empfindlich. Versuche mit Zusatz geringer Mengen von Sauerstoff zeigten, daß diese die Reaktion bereits in sehr starkem Ausmaße hemmen.

Um zu prüfen, ob eine sensibilisierte Oxydation stattfindet oder nicht, wurde ein Versuch mit hohem Sauerstoffgehalt durchgeführt. Es wurden 48·8 mm Brom, 307 mm Äthylen und 95 mm Sauerstoff zusammengegeben. Hierbei wurde eine Dunkelreaktion mit einer Geschwindigkeit von rund 2 mm/min beobachtet. Diese Geschwindigkeit wurde auch beim Belichten mit einer gegenüber der bisher angewandten 10- bis 20fach stärkeren Lichtintensität nicht merklich größer. Nach stundenlangem Belichten mit dieser Intensität war alles Brom verschwunden und eine Gesamtdruckabnahme von 46·5 mm erzielt. Sie stimmte also praktisch mit dem Anfangsdruck des Broms überein. Hieraus folgt in eindeutiger Weise, daß eine sensibilisierte Oxydation, zum mindesten eine solche über eine Kette nicht stattgefunden hat.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die photochemische Bromierung des Äthylens zu Dibromäthan erfolgt in einer Kettenreaktion von sehr großer Kettenlänge.

Die Quantenausbeute bei 60°, Brom- und Äthylendrucken von je 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $3{\cdot}1 \cdot 10^{11}\ h\nu/\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{sec}$ beträgt etwa $2 \cdot 10^5$ Moleküle/$h\nu$.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Gesamtdruck abhängig. Während Brom, Frigen und Äthylenbromid hinsichtlich ihrer physikalischen Wirkung einander nahezu gleich gesetzt werden können, wirkt Äthylen etwa fünfmal so stark und Helium erheblich schwächer. Je nach dem Druckgebiet lassen sich die beiden folgenden Geschwindigkeitsgleichungen aufstellen

a) für kleine Drucke (I): $v = k_{\mathrm{I}} J_{\mathrm{abs.}} \cdot P[C_2H_4] \dfrac{[Br_2]}{[Br_2] + k'}$,

b) für große Drucke (II): $v = k_{\mathrm{II}} \sqrt{\dfrac{J_{\mathrm{abs.}}}{P}}\,[C_2H_4] \dfrac{[Br_2]}{[Br_2] + k'}$.

3. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist gering. Im untersuchten Druckgebiet ist er schwach negativ.

4. Sauerstoff hemmt die Reaktion sehr stark. Eine sensibilisierte Oxydation als Kettenreaktion tritt nicht auf.

Die obigen Geschwindigkeitsgesetze stimmen mit denen von MÜLLER und SCHUMACHER[1]) für die photochemische Bromierung des Transdichloräthylens gefundenen weitgehend überein.

Es ist dementsprechend naheliegend, beiden Reaktionen das gleiche Reaktionsschema zugrunde zu legen. Unter Beibehaltung der Numerierung der Einzelreaktionen bei MÜLLER und SCHUMACHER lautet dann das Schema für die photochemische Bromierung des Äthylens:

$$
\begin{array}{lll}
(1) & Br_2 + h\nu & = Br + Br. \\
(2) & C_2H_4 + Br & = C_2H_4Br. \\
(3) & C_2H_4Br & = C_2H_4 + Br. \\
(4) & C_2H_4Br + Br_2 & = C_2H_4Br_2 + Br. \\
(6a) & Br & \xrightarrow[\text{(Wand)}]{} {}^1/_2\, Br_2. \\
(6b) & Br + Br + M & = Br_2 + M.
\end{array}
$$

(Gleichung (5) von MÜLLER und SCHUMACHER, die dem durch Brom sensibilisierten Zerfall des Reaktionsproduktes entspricht, fällt hier fort.)

Aus diesem Schema erhält man mit einen Kettenabbruch nach (6a) für die Geschwindigkeit der Bromierung:

$$+\frac{d[C_2H_4Br_2]}{dt} = \frac{2k_2}{k_{6a}} \cdot J_{\mathrm{abs.}}[C_2H_4] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_3/k_4}.$$

[1]) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 327.

Da k_{6a} in erster Näherung proportional $1/P$ gesetzt werden kann, muß die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Druckgebiet, für das diese Gleichung gilt, proportional dem Gesamtdruck P verlaufen. Dies stimmt, wie früher gezeigt wurde, mit den Versuchsergebnissen überein (siehe Abb. 1). Für $\frac{2k_2}{k_{6a}} = k_{\mathrm{I}} \cdot P$ und $k_3/k_4 = k'$ geht die Gleichung in das experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz I über.

Mit einem Kettenabbruch nach (6b) erhält man

$$+\frac{d[C_2H_4Br_2]}{dt} = k_2\sqrt{\frac{J_{\mathrm{abs.}}}{k_{6b}\,M}}\,[C_2H_4]\,\frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_3/k_4}.$$

Mit $k_2\sqrt{\frac{1}{k_{6b}}} = k_{\mathrm{II}}$ und $k_3/k_4 = k'$ ergibt sich das experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgesetz II. Da für M sinngemäß der Gesamtdruck P zu setzen ist, muß in dem Gültigkeitsbereich der Gleichung (II) Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und $\sqrt{1/P}$ bestehen. Bei den Versuchen mit Frigenzusatz liegt dieses Gebiet bei Drucken oberhalb von etwa 300 mm (siehe Abb. 1).

Es ist nur natürlich, daß der Einfluß der verschiedenen Gase auf die Bromrekombination spezifisch ist. Je nach ihrer Wirksamkeit verschiebt sich naturgemäß das Gebiet, in dem der Kettenabbruch durch Rekombination im Gasraum vorherrscht. Entsprechend der auch in anderen Fällen schon mehrfach beobachteten Tatsache, daß Edelgase „schlechte" Dreierstoßpartner sind, ist bei der hier beschriebenen Reaktion bei Heliumzusatz im untersuchten Druckgebiet (700 mm Hg) noch kein einheitlicher Kettenabbruch erreicht. Während, wie die Versuche zeigen, sich Brom, Äthylenbromid und Frigen kaum in ihrer Wirkung unterscheiden, wirkt Äthylen etwa fünfmal stärker als die genannten Gase und Helium sehr viel schlechter.

Es lassen sich nun über die Aktivierungsenergien einzelner Teilreaktionen noch einige Aussagen machen. So erhält man z. B. aus dem Temperaturkoeffizienten von k', das ist k_3/k_4, für die Differenz der Aktivierungsenergien der Reaktionen (3) und (4), $q_3 - q_4$, einen Wert von 6·1 kcal. Für den analogen Wert wurden bei der Bromierung des Transdichloräthylens 6·2 kcal[1]), bei der des Acetylens 5·8 kcal[2]) gefunden.

Für die Einzelwerte q_3 und q_4 lassen sich hieraus noch keine sicheren Angaben machen. Aus der selbst bei geringem Sauerstoff/Bromverhältnis noch starken Sauerstoffhemmung folgt jedoch, daß

[1]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, loc. cit. [2]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 352.

die Reaktion von C_2H_4Br mit Brom (Reaktion (4)) um einige Größenordnungen langsamer verlaufen muß als die mit Sauerstoff. Für q_4 läßt sich hieraus ein unterer Grenzwert ableiten, der bei etwa 5 kcal liegen muß. Die Werte für analoge Reaktionen[1]) stimmen mit diesem der Größenordnung nach überein.

Für q_3 erhält man hiernach einen Wert von 13 ± 2 kcal, der mit der Aktivierungsenergie für den Zerfall des Radikals C_2H_2Br und $C_2H_2Cl_2Br$ ebenfalls weitgehend übereinstimmt[2]).

Aus dem sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Konstanten $k_{II} = k_2 \cdot \frac{1}{\sqrt{k_{6b}}}$ erhält man, da Atomrekombinationen (k_{6b}) im allgemeinen ohne merkliche Aktivierungsenergie verlaufen, also $q_{6b} \sim 0$ ist, für q_2 einen Wert, der nur wenig von Null abweicht.

Die Aussagen über die Größe der Aktivierungswärme der Teilreaktionen lassen sich also wie folgt zusammenfassen: $q_2 \approx 0$ kcal, $q_3 = 13 \pm 2$ kcal, $q_4 > 5$ kcal, $q_{6b} \sim 0$ kcal.

[1]) H.-J. Schumacher, Angew. Chem. **53** (1940) 501. [2]) H.-J. Schumacher, loc. cit.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Notiz über die Gasdichte von Quecksilber.

Nachtrag zu unserer Mitteilung über das Molekulargewicht von gasförmigem Schwefel[1]).

Von

W. Klemm und H. Kilian.

(Eingegangen am 17. 2. 42.)

Bei unseren Bestimmungen der Gasdichte von Schwefel haben wir auch Eichmessungen mit Quecksilber durchgeführt, die bei höheren Temperaturen etwas höhere Molekulargewichte ergaben, als wir erwartet hatten. Wir haben inzwischen festgestellt, daß uns bei der Berücksichtigung der erforderlichen Korrekturen ein kleiner Irrtum unterlaufen ist. Bei der richtigen Durchführung der Korrekturrechnung zeigen die Werte den erwarteten Gang, daß nämlich mit fallendem Druck sowie steigender Temperatur die ν-Werte abfallen. Die Abweichungen vom idealen Gaszustand sind somit in dem Sinne, wie sie beim realen Gas zu erwarten sind. Z. B. fanden wir bei 500° für 263 mm $\nu = 1{\cdot}00_8$, für 422 mm $\nu = 1{\cdot}01_1$, bei 1000° für 431 mm $\nu = 1{\cdot}00_4$, für 690 mm $\nu = 1{\cdot}00_6$ (Fehlergrenzen einige Zehntel Prozent). Unsere Annahme, daß unserer Apparatur ein systematischer Fehler anhaftet und die bei hohen Temperaturen gemessenen Werte um 1 bis 2% zu hoch sind, trifft somit nicht zu.

Unsere Messungen bestätigen darüber hinaus noch einmal, daß der Quecksilberdampf auch dicht über dem Siedepunkt nur einatomig ist, wie es bereits aus den älteren Messungen von J. Dumas[2]), E. Mitscherlich[3]), V. Meyer[4]), L. Troost[5]), H. Scott[6]) und G. Preuner und W. Schupp[7]) hervorgeht.

---

[1]) W. Klemm u. H. Kilian, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 279. [2]) J. Dumas, Ann. Chim. Physique (2) **33** (1826) 337. [3]) E. Mitscherlich, Ann. Pharm. **11** (1834) 137. [4]) V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **12** (1879) 1426. [5]) L. Troost, C. R. Acad. Sci. Paris **95** (1882) 135. [6]) H. Scott, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **14** (1886) 410. [7]) G. Preuner und W. Schupp, Z. physik. Chem. **68** (1909) 129.

Abweichend von diesen Ergebnissen ist nur eine Messung von B. BAKER[1]), der nach der V. MEYERschen Methode an einem besonders sorgfältig getrockneten Quecksilber bei 440° ein mittleres Molekulargewicht von 218 ± 4 bzw. $\nu = 1{\cdot}09 \pm 0{\cdot}02$ fand, was immerhin auf einen Gehalt von etwa 7% Hg_2-Molekülen schließen lassen könnte. In Anbetracht der großen Streuungen der Messungen kommt wohl aber dieser Bestimmung keine große Bedeutung zu. BAKER schreibt auch selbst nur: „The vapour of dried mercury is therefore probably monatomic." Jedenfalls ist es unberechtigt, wenn im Handbuch von GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., Band 5, Abt. 2 (Heidelberg 1914, S. 357) neben einer Arbeit von v. WARTENBERG, in der eine neue Messung an Quecksilber überhaupt nicht beschrieben ist, gerade diese Messung von BAKER als Beweis für die Einatomigkeit des Quecksilbers angegeben wird, während die älteren, offensichtlich genaueren Messungen gar nicht erwähnt werden.

[1]) B. BAKER, J. chem. Soc. London **77** (1900) 646.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorg. Chemie.

Berichtigung

zu der Arbeit

Über die Molekulargewichtsverteilungen,
die beim Abbau von Stoffen mit Kettenmolekülen auftreten.
(Zur Kinetik des Abbaues von Kettenmolekülen. II)

von G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **51** (1942) 127.

S. 133, Gleichung (13b), muß es heißen:

$$m_P = P\left(\frac{\beta - 1}{P_0}\right)^2 \text{usw.} \qquad \text{anstatt} \qquad m_P = \left(\frac{\beta - 1}{P_0}\right)^2 \text{usw.}$$

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.